PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 07-228048

(43) Date of publication of application: 29.08.1995

(51)Int.Cl. B41M 5/26

G03C 1/52

(21)Application number: 06-021266 (71)Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing: 18.02.1994 (72)Inventor: NAKAMURA KOTARO

(54) INFRARED PHOTOSENSITIVE COLOR RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an IR photosensitive color recording material absorbing IR rays with a different wavelength to develop a different hue, requiring no post-treatment using a developer and capable of obtaining a color image of high quality.

CONSTITUTION: An IR photosensitive color recording material is obtained by at least two IR photosensitive recording layers absorbing infrared rays to develop colors on a support and the color forming component of each of the recording layers is composed of a combination of a diazo compd. and a coupling component or a combination of an electron donating dye precursor (color forming agent) and an electron acceptive compd. (coupler). The recording layers contain an IR absorbing substance and absorb IR rays having different wavelengths, pref., IR laser beams having different wavelengths to develop different hues.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the infrared photosensitivity color record ingredient which is a record ingredient which prepared at least two layers of infrared sensitization recording layers which absorb and color infrared light on the base material, and is characterized by for this recording layer absorbing the infrared light from which wavelength differs respectively, and coloring it to a different hue.

[Claim 2] The infrared photosensitivity color record ingredient of claim 1 characterized by the infrared light absorbing material containing in the recording

layer in the condition of having the absorption maximum in the range of 700-1300nm.

[Claim 3] The infrared photosensitivity color record ingredient of claim 1 characterized by at least 20nm of absorption-maximum wavelength which the infrared light absorbing material contained in a two-layer infrared sensitization recording layer at least has differing mutually.

[Claim 4] The infrared photosensitivity color record ingredient of claim 1 characterized by separating the two-layer infrared sensitization recording layer of each other, and existing by infrared a non-exposing layer at least.

[Claim 5] The infrared photosensitivity color record ingredient of claim 1 which an infrared sensitization recording layer absorbs the infrared light from which wavelength differs respectively, and is characterized by coloring in three colors of cyanogen, a Magenta, and yellow respectively.

[Claim 6] The infrared photosensitivity color record ingredient of claim 1 with which a coloring component is characterized by being the combination of a diazo compound and a coupling component, or the combination of an electron-donative color precursor and an electronic receptiveness compound.

[Claim 7] The infrared photosensitivity color record ingredient of claim 1 with which infrared light which an infrared sensitization recording layer absorbs is characterized by being an infrared laser beam.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention] [0001]

[Industrial Application] Especially this invention can absorb the infrared light of different wavelength, and can make a different hue color it about a color record ingredient, and moreover, the after treatment of using a developer is

unnecessary and it is related with the infrared photosensitivity color record ingredient which can obtain the color picture of high quality.

[0002]

[Description of the Prior Art] ED huge as a color photography sensitive material is made from the former, and the technique which forms a color picture is continuing also current. This color photography system that can obtain the image of high quality must pass through down stream processing with a liquid called development and fixing harder [which contains a silver compound as an indispensable component], and needs management of some troublesome problems for it for disposal of the waste fluid after the installation of a developing machine, quality control of a developer, and use etc. moreover -- while it is a photograph ingredient -- making [perform heat developing instead of liquid development, or] stick with a development sheet and developing negatives **** -- etc. -- that it is difficult to be easy to discolor the formed color picture although the system by which various devices were made is also put in practical use, or to obtain the image of trash ****** and a big screen **** -- etc. -- there is a problem and it has come to be used widely.

[0003] ED from which after treatment with liquids, such as development and fixing, becomes unnecessary on the other hand, without [therefore] using a silver compound and which forms a color picture is also performed actively. Although the so-called thermal recording method which forms an image especially using the heat energy obtained by contact to a thermal head has the simple recording device to be used, dependability has accomplished development remarkable in recent years from maintenance being highly unnecessary. It is the method which the synthetic-resin film (ink sheet) which applied coloring matter in the shape of a thin film is contacted to a thermal head as a typical approach, adds heat energy, and uses melting of concomitants, such as the sublimability of coloring matter, and a wax of a low-melt point point, etc. Although there is a thing which makes a sequential television sheet imprint two or more coloring matter and which is called the sublimation imprint method, the

melting imprint method, etc. according to the magnitude of seal-of-approval energy Since the ink sheet after using all is generated as trash and image information is moreover contained, disposing poses a much more troublesome problem from a viewpoint of confidentiality.

[0004] In order to make this fault cancel, the laminating of the heat-sensitive recording layer of a different coloring hue on a base material tends to be carried out to a multilayer, the seal of approval of the different heat energy tends to be carried out, and the proposal of a publication tends to use for JP,3-288688,A etc. the combination of the diazo compound (it is called color fractionation) which colors to a respectively different hue, and a coupling component, or the combination of an electron-donative color precursor (color coupler) and an electronic receptiveness compound (developer). To be sure, according to this method, there is also no generating of trash and can obtain a color picture simple, but A thermal head will be worn out if it is used for this approach and the thermal recording approach a common problem, for example, a long period of time. During record, the component of a thermal recording ingredient serves as dregs, and adhere to a thermal head front face, or [that it may result in destruction depending on the case] When adhesion of a thermal head and a record ingredient front face occurs, a right record image is not obtained, or Moreover, since there is a limitation when enlarging high-speed control and the heater element consistency of heating cooling of a heater element from the special feature on the structure of a thermal head, it includes that there is a limitation in high-speed record, or high density and high-definition record etc., and the solution serves as concerns.

[0005] In the thermal recording approach using a thermal head, in order to solve the trouble like the above, laser light is used as a heat source, to the thermal recording ingredient, are non-contact, a high speed and it being high-density and performing heat record are proposed, and also many proposals of the approach for making a thermal recording ingredient absorb laser light efficiently are made in relation to it. However, although it is needed for the light absorption matter to

add not to almost have absorption in a visible region when adding the matter which has the absorption wavelength suitable for the oscillation wavelength of laser all over a heat-sensitive recording layer Although an inorganic compound has much light absorption matter which generally does not have absorption in a visible region, almost all the things are low, and light absorption effectiveness is far from practical use and absorption efficiency high when an organic compound is used as light absorption matter is acquired With almost all compounds, since a light field also has absorption, there is a problem that the natural complexion section will color. Especially when it is going to obtain a color coloring image with a different hue according to the oscillation wavelength of laser, the present condition is that selection of this light absorption matter serves as a very important technical problem, and the proposal of the record ingredient which can be equal to practical use, and the image formation approach so is not yet made. (For example, JP,50-23617,A, JP,54-121140,A, JP,57-11090,A, JP,58-56890,A, JP,58-94494,A, JP,58-134791,A, JP,58-145493,A, JP,59-89192,A, JP,60-205182,A, JP.62-56195,A)

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention is unnecessary, generating of trash does not have the after treatment of using a developer, either, and it is simple, and is to offer a high speed, high density, and the record ingredient that can obtain a high-definition color picture.

[Means for Solving the Problem] The purpose of this invention is the record ingredient which prepared at least two layers of infrared sensitization recording layers which absorb and color infrared light on the base material, and this recording layer was attained by the infrared photosensitivity color record ingredient characterized by absorbing the infrared light from which wavelength differs respectively, and coloring it to a different hue.

[0008] The infrared light used in this invention is an infrared laser beam, The absorption-maximum wavelength which the infrared light absorbing material

contained in a two-layer infrared sensitization recording layer at least has in order to acquire a different hue at least 20nm and preferably especially The oscillation wavelength of that 40nm or more differs mutually and the infrared laser beam which irradiates a two-layer infrared sensitization recording layer at least a core [value / of the absorption-maximum wavelength of the infrared light absorbing material contained in this sensitization recording layer] -- carrying out -- the range of minus 20nm to plus 20nm -- preferably especially It is required to be in the range of minus 10nm to plus 10nm and for at least 20nm of the oscillation wavelength itself to differ mutually further in order to form a desired color picture without color mixture.

[0009] The coloring component used for the color record ingredient of this invention is matter which causes a coloring reaction chemically based on contact of the matter by heating, and is specifically the combination of a diazo compound and a coupler, or the combination of an electron-donative color precursor (color coupler) and an electronic receptiveness compound (developer). The infrared laser with which this infrared light absorbing material absorbed these coloring components by making the same layer live together preferably near the infrared light absorbing material is changed into heat energy, and produces a coloring reaction with the heat.

[0010] In this invention, selection of an infrared light absorbing material is very important because of finishing as small as possible a laser output required building small and cheap equipment besides for obtaining a high-definition color picture. Although there is little absorption of light of the wavelength of a light field, its coloring matter that absorption of the wavelength of the light of an infrared field is especially high is [the infrared light absorbing material used in this invention] desirable. As such coloring matter, metallic complex system coloring matter, such as cyanine dye, phthalocyanine system coloring matter, a pyrylium system or thio pyrylium system coloring matter, AZURENIUMU system coloring matter, SUKUWARIRIUMU system coloring matter, and nickel, Cr, a naphthoquinone system or anthraquinone system coloring matter, indophenol

system coloring matter, India aniline system coloring matter, triphenylmethane dye, triaryl methane system coloring matter, an aminium system or gene MONIUMU system coloring matter, a nitroso compound, etc. can be mentioned. [0011] These infrared light absorbing materials are contained in the recording layer in the condition of having the absorption maximum, and are chosen as the range of 700-1300nm according to the wavelength of the infrared laser to be used. An infrared sensitization recording layer contains the infrared laser absorbing material which dissociates mutually at least 20nm and has the absorption maximum with a coloring component in this invention, the infrared laser which was irradiated by sequential or coincidence and with which wavelength differs respectively is absorbed to it, and cyanogen, a Magenta, and the full color record ingredient that colors in three colors of yellow are respectively contained in it. In this invention, when a photodegradable diazonium compound is contained in the coloring component in an infrared sensitization recording layer, after the coloring reaction of this recording layer is completed, the so-called fixing process to which deactivation of this unreacted diazonium compound is carried out can also be established by ultraviolet radiation exposure etc.

[0012] The material used is explained to a detail in the color record ingredient of this invention. The coloring component used for the color record ingredient of this invention is matter which causes a coloring reaction based on contact of the matter by heating, and is specifically the combination of a diazo compound and a coupler, or the combination of an electron-donative color precursor (color coupler) and an electronic receptiveness compound (developer). The combination of a diazo compound and a coupler is explained in full detail below. [0013] This invention is not limited by this although there is a compound group shown below as a diazo compound. "the photolysis of photosensitive diazonium salt, and the chemical structure" (Takahiro Tsunoda and Tsugio Yamaoka work --) Society of Photographic Science and Technology of Japan 29 (4) The diazo compound indicated by 197-205 (1965), JP,2-136286,A, etc., They are aromatic

series diazonium salt, a diazo sulfonate compound, and a diazoamino compound. As a typical diazo compound 4-(N-(2-(2, 4-G tert-amyl phenoxy) butyryl) piperazino) benzene diazonium, 4-dioctyl aminobenzene diazonium, 4-(N-(2ethylhexanoyl) piperazino) benzene diazonium, 4-dihexyl amino-2-hexyloxy benzene diazonium, 4-N - Ethyl-N-hexadecyl amino-2-ethoxy benzene diazonium, 3-chloro-4-dioctylamino-2-octyloxy benzene diazonium, 2, 5-dibutoxy-4morpholino benzene diazonium, 2, 5-octoxy-4-morpholino benzene diazonium, 2, 5-dibutoxy-4-(N-(2-ethylhexanoyl) piperazino) benzene diazonium, 2, 5-diethoxy-4-(N-(2-(2, 4-G tert-amyl phenoxy) butyryl) piperazino) benzene diazonium, 2, 5dibutoxy-4-tolyl thio benzene diazonium, 3-(2-octyloxy ethoxy)-4-morpholino benzene diazonium, 2, 5-diethoxy-4-tolyl thio benzene diazonium, 2-Krol-5methoxy-4-piperazino benzene diazonium, 2, 5-diethoxy-4-(4-methoxy) phenylthio benzene diazonium, 2, 5-diethoxy-4-(4-methoxy) benzamide benzene diazonium, 4-pyrrolidino-5-methoxybenzene diazonium, 2, 5-dibutoxy-4-(4-chloro phenylthio) benzene diazonium, 2-hexyloxy - 4 - (N-hexyl-N- (there is 1-methyl-2-(4-methoxy phenoxy) ethylamino benzene diazonium etc.)) As an example of the acid which forms the above-mentioned diazo compound and diazonium salt, Cn F2n 1COOH (n is the integer of 1-9), Cm F2m 1SO3 H (m is the integer of 1-9), 4 boron fluoride, tetra-phenyl boron, hexa fluorophosphoric acid, aromatic carboxylic acid, an aromatic series sulfonic acid, metal halide (a zinc chloride, a cadmium chloride, tin chloride, etc.), etc. are mentioned. [0014] The diazo compound used by this invention is a photodegradable diazo compound which stops having coloring capacity even if react with the coupling component mentioned later and it colors to a desired hue, it will decompose if the light of specific wavelength is received before a reaction, and a coupling component already acts. The hue in this coloring system is determined by the diazo coloring matter which the diazo compound and the coupling component reacted and generated. Therefore, if the chemical structure of a diazo compound is changed or the chemical structure of a coupling component is changed as known well, a coloring hue can be changed easily, and it can combine, and the

coloring hue of abbreviation arbitration can be acquired by order. Moreover, two or more sorts of diazo compounds can also be used together and used.

[0015] In order to prevent the coloring (fogging) produced during the record ingredient preservation before record, and the decomposition based on the instability of this compound, as for the diazo compound used for this invention, connoting and using for a microcapsule is desirable.

[0016] It is the organic compound which a coupling reaction is carried out to this diazo compound, and can generate azo dye as a coupler which reacts at the time of the diazo compound used for this invention, and heat, and colors. As a coupler used, coupling is carried out to a diazo compound in a basic ambient atmosphere, coloring matter is formed, there are the so-called activity methylene compound which has a methylene group next to a carbonyl group, a phenol derivative, a naphthol derivative, etc., and the following are mentioned as an example. [0017] Resorcinol, phloroglucine, 2, 3-dihydroxy naphthalene-6-sulfonic-acid sodium, A 1-hydroxy-2-naphthoic-acid MORIHORINO propyl amide, 1, 5dihydroxy naphthalene, 2, 3-dihydroxy naphthalene, 2, 3-dihydroxy-6-sulfanil naphthalene, A 2-hydroxy-3-naphthoic-acid morpholino propyl amide, a 2hydroxy-3-naphthoic-acid octyl amide, A 2-hydroxy-3-naphthoic-acid anilide, benzoyl aceto NIRIDO, 1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolone, a 1-(2, 4, 6-TORIKURORO phenyl)-3-ANIRINO-5-pyrazolone, 2-[3-alpha-(2, 5-G tert-amyl phenoxy)-butaneamide BENZU amidel phenol, 2, 4-screw-(benzoyl acetamino) toluene, 1, 3-screw-(pivaloyl acetamino methyl) benzene, A 2-hydroxy-3naphthoic-acid ethanol amide, a 2-hydroxy-3-naphthoic-acid octyl amide, A 2hydroxy-3-naphthoic-acid-N-dodecyloxy propyl amide, A 2-hydroxy-3-naphthoicacid tetradecyl amide, acetoacetanilide, 2-chloro-5-octyl acetoacetanilide, the 1-(2-tetra-deca NOKISHI phenyl)-2-carboxymethyl cyclohexane -3, 5-dione, A 1-(2'-octyl phenyl)-3-methyl-5-pyrazolone, a 1-(2', 4', 6'-TORIKURORO phenyl)-3benzamide-5-pyrazolone, They are a 1-(2', 4', 6'-TORIKURORO phenyl)-3-ANIRINO-5-pyrazolone, a 1-phenyl-3-phenyl acetamide-5-pyrazolone, etc. The detail of these coupling components is indicated by JP,62-146678,A. Even if

these coupling components are independent, they can use even two or more sorts of concomitant use, and they can also acquire the hue of arbitration if needed.

[0018] Since a coupling reaction tends to occur in a basic ambient atmosphere when using the combination of a diazo compound and a coupling component in this invention, an alkali may be added as a coloring assistant. The matter which generates alkali with water-insoluble nature or a poorly soluble alkali, or heating as an alkali is used. As those examples, nitrogen-containing compounds, such as inorganic and organic ammonium salt, an organic amine, an amide, a urea, thiourea and its derivative, thiazoles, pyrroles, pyrimidines, piperazines, guanidine, Indore, imidazole derivatives, imidazoline, triazoles, morpholines, piperidines, amidines, FORIMU azines, and pyridines, are mentioned. These examples are indicated by JP,61-291183,A etc. Two or more sorts of these alkalis can be used together, and they can be used.

[0019] In this invention, it is desirable to use a coupling component in 0.1 - 30 weight section, and to use an alkali at a rate of 0.1 - 30 weight section to the diazo compound 1 weight section.

[0020] A phenol derivative, a naphthol derivative, alkoxy permutation benzens, alkoxy permutation naphthalene, a hydroxy compound, an amide compound, and a sulfonamide compound can be added into a sensitization layer so that heat developing may be performed quickly [in low energy] otherwise and completely as what is contained in the coloring assistant of this invention. These compounds reduce a coupling component or the melting point of an alkali, or raise the thermopenetration nature of a microcapsule wall, and it is thought that high coloring concentration is obtained as a result.

[0021] The heat colliquative matter is also contained in the coloring assistant of this invention again. In ordinary temperature, it is a solid-state, and the heat colliquative matter is matter of melting point C-150-degreeC of 50 degrees dissolved with heating, and is matter which melts a diazo compound, a coupling component, or an alkali. As an example of these compounds, a fatty-acid amide.

N-permutation fatty-acid amide, a ketone compound, a urea compound, and ester are mentioned.

[0022] As for the infrared sensitization recording layer in the color record ingredient of this invention, the substantially more transparent one can raise image quality. In this case, after not carrying out solid-state distribution of a coupler and the coloring assistant and making a poorly soluble or insoluble organic solvent dissolve in water, a water soluble polymer is mixed with the aqueous phase which contains a surfactant further if needed as protective colloid, and this is used in the form of the distributed object which carried out emulsification distribution. It is desirable to use a surfactant from a viewpoint which makes emulsification distribution easy.

[0023] Next, the combination of an electron-donative color precursor (color coupler) and an electronic receptiveness compound (developer) is explained in full detail. Although a thoria reel methane system compound, a diphenylmethane system compound, a thiazin system compound, a xanthene system compound, a SUPIRO pyran system compound, etc. are mentioned as an electron-donative color precursor, since coloring concentration is high, a thoria reel methane system compound and a xanthene system compound are especially useful. The example of these matter is indicated by JP,61-24495,A at the detail. This invention is not limited by these although a typical compound is shown in the following.

[0024] 3 and 3-bis(p-dimethylaminophenyl)-6-dimethylamino phthalide (namely, crystal violet lactone), 3 and 3-bis(p-dimethylamino) phthalide, 3-(p-dimethylaminophenyl)-3-(1, 3-dimethyl Indore-3-IRU) phthalide, 3-(p-dimethylaminophenyl)-3-(2-methylindole-3-IRU) phthalide, 3-(o-methyl-p-dimethylaminophenyl)-3-(2-methylindole-3-IRU) phthalide, 4 and 4'-bis(dimethylamino) BENZUHI drine compounds benzyl ether, N-halophenyl leuco auramine and N-2, 4, and 5-TORIKURORO phenyl leuco auramine --Rhodamine B-anilinolactam, a rhodamine (p-nitro ANIRINO) lactam, A rhodamine B-(p-chloroanilino) lactam, 2-benzylamino-6-diethylamino fluoran, 2-

ANIRINO-6-diethylamino fluoran, 2-ANIRINO-3-methyl-6-diethylamino fluoran, 2-ANIRINO-3-methyl-6-cyclohexyl methylamino fluoran, 2-ANIRINO-3-methyl-6isoamyl ethylamino fluoran, 2-(o-chloroanilino)-6-diethylamino fluoran, 2-octyl amino-6-diethylamino fluoran, 2-ethoxy ethylamino-3-chloro-2-diethylamino fluoran, 2-ANIRINO-3-chloro-6-diethylamino fluoran, benzoyl leuco methylene blue, p-nitrobenzyl leuco methylene blue; there are 3-methyl-spirodinaphthopyran. 3-ethyl-spirodinaphthopyran, 3,3'-dichlorospirodinaphthopyran, 3-benzyl-spirodinaphtopyran, a 3-propyl-spiro-dibenzo pyran, etc. [0025] As an electronic receptiveness compound combined with these electrondonative colorlessness colors, acid, such as a phenolic compound, an organic acid or its metal salt, and an oxy-benzoate, is used. As an example of an electronic receptiveness compound, a 2 and 2-bis(4'-hydroxyphenyl) propane (generic name bisphenol A), A 2 and 2-bis(4'-hydroxyphenyl) pentane, 2, and 2bis(4'- hydroxy-3', 5'-dichlorophenyl) propane, A 1 and 1-bis(4'-hydroxyphenyl) cyclohexane, 2, and 2-bis(4'-hydroxyphenyl) hexane, 1 and 1-bis(4'hydroxyphenyl) propane, 1, and 1-bis(4'-hydroxyphenyl) butane, A 1 and 1-bis(4'hydroxyphenyl) pentane, 1, and 1-bis(4'-hydroxyphenyl) hexane, A 1 and 1bis(4'-hydroxyphenyl) heptane, 1, and 1-bis(4'-hydroxyphenyl) octane, A 1 and 1bis(4'-hydroxyphenyl)-2-methyl-pentane, A 1 and 1-bis(4'-hydroxyphenyl)-2-ethylhexane, A 1 and 1-bis(4'-hydroxyphenyl) dodecane, 1, 4-bis(p-hydroxyphenyl cumyl) benzene, 1, 3-bis(p-hydroxyphenyl cumyl) benzene, bis(p-hydroxyphenyl) sulfone, Bisphenols, such as bis(3-allyl compound-4-hydroxyphenyl) sulfone and bis(p-hydroxyphenyl) benzyl-acetate ester 3, a 5-G alpha-methylbenzyl salicylic acid, 3, 5-G tertiary butyl salicylic acid, Salicylic acid derivatives, such as a 3alpha-alpha-dimethylbenzyl salicylic acid and 4-(beta-p-methoxy phenoxy ethoxy) salicylic acid. Or the polyvalent metallic salt (especially zinc and aluminum are desirable), a para-hydroxybenzoic-acid benzyl ester, Oxybenzoates, such as para-hydroxybenzoic-acid-2-ethylhexyl ester and betaresorcinol acid-(2-phenoxy ethyl) ester p-phenylphenol, 3, 5-diphenyl phenol, a cumyl phenol, phenols, such as 4-hydroxy-4'- isopropoxy-diphenyl sulfone and 4hydroxy-4'-phenoxy-diphenyl sulfone, are mentioned, and independent -- or two or more sorts are mixed and it is used. In this, bisphenols are desirable for the purpose of the improvement in color-enhancing. It is desirable still more desirable that a color coupler uses it 50 to 800% of the weight, and a developer is 100 - 500 % of the weight.

[0026] When using the combination of an electron-donative color precursor and an electronic receptiveness compound in this invention, in order to promote the coloring reaction of a color coupler and a developer and to enable record with fewer heat energy, a sensitizer may be used together if needed. When the example of a sensitizer is given, p-benzyloxy benzyl benzoate, beta-naphthylbenzyl ether, Octadecanamide, a stearyl urea, p-benzyl biphenyl, Jl (2methylphenoxy) ethane, JI (2-methoxy phenoxy) ethane, the beta-naphthol-(pmethylbenzyl) ether, alpha-naphthyl-benzyl ether, 1,4-butanediol-p-methylphenyl ether, 1,4-butanediol-p-isopropyl phenyl ether, 1,4-butanediol-p-tertiary octyl phenyl ether, 1-phenoxy-2-(4-ethyl phenoxy) ethane, 1-phenoxy-2-(4-KURORU phenoxy) ethane, 1,4-butanediol phenyl ether, the diethylene-glycol-screw-(4methoxypheny) ether, 4-ethoxy phenyl-p-KURORU benzyl ether, a 1(4-methoxyphenoxy)-2-phenoxy-propane, 1, a 3-screw-(4-methoxy phenoxy) propane, the 3methyl-4-KURORU phenyl-p-methoxybenzyl ether, 3 The 5-dimethyl-4-KURORU phenyl-p-methoxybenzyl ether, The 4-KURORU phenyl-p-methoxybenzyl ether, a 1-phenoxy-2(4-methoxy-phenoxy)-propane, oxalic acid dibenzyl ester, di(pmethylbenzyl) oxalate ester, etc. are mentioned, these sensitizers are independent -- or it is mixed and used. In order to acquire sufficient heat responsibility, it is 20 - 200 % of the weight to use it ten to 200% of the weight to a developer desirable still more preferably. After a sensitizer creates a color coupler thru/or a developer, and heat eutectic beforehand, it may be used. [0027] The electron-donative color precursor (color coupler) and electronic receptiveness compound (developer) which are used in this invention and which are a coloring component Although solid-state distribution may be carried out and you may only use into a sensible-heat layer, the viewpoint of the improvement in

transparency of a sensible-heat layer. The viewpoint of the ingredient shelf life before record of preventing contact of a coloring component in ordinary temperature (fogging prevention), and from a viewpoint of sensitivity control which is made to color with the laser energy of hope etc. [whether a respectively different microcapsule is made to connote a color coupler and a developer, and they are used and I Microencapsulate either a color coupler or a developer and another side [whether solid-state distribution is carried out and] Or after making the organic solvent of insolubility or difficult nature dissolve in water, a water soluble polymer is mixed with the aqueous phase which contains a surfactant further if needed as protective colloid, and this is used in the form of the distributed object which carried out emulsification distribution. It is desirable to use a surfactant from a viewpoint which makes emulsification distribution easy. [0028] The microcapsule which made the diazo compound and electron-donative colorlessness color of this invention contain can be prepared by approaches given in JP,59-190886,A, such as interfacial polymerization, an internal polymerization method, and an external polymerization method. Although the polymerization of the poly urea which forms the wall of a microcapsule, and the polyurethane can be carried out by the approach of the above-mentioned publication of a corresponding monomer and it can obtain, it is determined that the amount of the monomer used will become the mean particle diameter 0.3micro-12micro of this MAII clo capsule and wall thickness 0.01-0.3. Moreover. a diazo compound and an electron-donative colorlessness color are 0.05 - 5.0 g/m2. Applying is desirable.

[0029] Although any approach of interfacial polymerization, an internal polymerization method, and an external polymerization method is employable as manufacture of the microcapsule used by this invention, after emulsifying the heart matter which contained diazonium salt, an electron-donative colorlessness color, etc. especially in the water solution which dissolved the water-soluble compound, it is desirable to adopt the interfacial polymerization which makes the wall of a high polymer form in the perimeter of the oil droplet, the reactant which

forms a macromolecule -- the interior of an oil droplet -- or it can add also to the exterior of an oil droplet.

[0030] As an example of a high polymer, polyurethane, poly urea, a polyamide, polyester, a polycarbonate, formaldehyde resin, melamine resin, polystyrene, a styrene methacrylate copolymer, a styrene-acrylate copolymer, etc. are mentioned. Desirable polymeric materials are polyurethane, poly urea, a polyamide, polyester, and a polycarbonate, and are polyurethane and poly urea especially preferably. Two or more sorts of high polymers can also be used together.

[0031] Gelatin, a polyvinyl pyrrolidone, polyvinyl alcohol, etc. are mentioned as an example of said water soluble polymer. For example, when using poly urea as a capsule wallplate, a microcapsule wall can be made to form easily by making polyamine, such as polyisocyanate, such as diisocyanate, triisocyanate, tetra-isocyanate, and a polyisocyanate prepolymer, and diamine, triamine, a tetra-amine, the prepolymer containing two or more amino groups, a piperazine, its derivative, or polyol react by interfacial polymerization in a drainage system solvent. Moreover, the composite wall which consists of the composite wall or polyurethane which consists of poly urea and a polyamide, for example, and a polyamide can be adjusted by warming, after adjusting pH of the emulsification medium used as reaction mixture using polyisocyanate, acid chloride or polyamine, and polyol. The detail of the manufacture approach of a composite wall which consists of these poly urea and polyamides is indicated by JP,58-66948.A.

[0032] Furthermore, the microcapsule which made the diazo compound and electron-donative colorlessness color of this invention contain The solution which dissolved the heart matter and the congener which reacts mutually and generates a high polymer, or a compound of a different kind in the non-aqueous solvent which has the boiling point below 95-degreeC more than 40-degreeC by ordinary pressure Making a reaction container reduced pressure after distributed emulsification into a hydrophilic protective colloid solution, carry out the

temperature up of the system, make a non-aqueous solvent distill off, and a wall morphogenetic substance is moved to an oil droplet front face. And the microcapsule which the macromolecule generation reaction by the polyaddition and the polycondensation was advanced on the oil droplet front face, was made to form wall membrane, and was manufactured and which does not contain a solvent substantially may be used.

[0033] The heart matter of the microcapsule used by this invention can also be made to contain an infrared light absorbing material. They may be made to contain the exterior of a microcapsule, or in a microcapsule wall. Coincidence may be made to contain in two or more places.

[0034] Solid-state distribution of the coupling component used for this invention, an alkali, and the other coloring assistants can be carried out with a water soluble polymer by a sand mill etc., and they can also be used. The water soluble polymer used as a desirable water soluble polymer when preparing a microcapsule is mentioned (for example, refer to JP,59-190886,A). In this case, to a water soluble polymer solution, a diazo compound, a coupling component, and a coloring assistant are supplied, respectively so that it may become 5 ~ 40% of the weight. As for the distributed grain size, being set to 10micro or less is desirable.

[0035] The infrared light absorbing material used in this invention is explained in full detail. As an infrared light absorbing material used in this invention Although the coloring matter that absorption of a light field is small and absorption of an infrared light field is especially large is desirable, even if it has absorption-maximum wavelength to a light field and is coloring it it in the state of a water solution in the condition of having dissolved in the water solution or the organic solvent, besides it change of the molecule's existence condition based on [when it is made dryness except for the moisture of this water solution] the chemical structure of coloring matter -- the absorption-maximum wavelength of a light field -- a long wave -- coloring matter which is shifted to a side, i.e., an infrared region, is also desirable. Since it achromatizes after a recording layer is dried even if it is

coloring at the time of spreading when such coloring matter is added to a recording layer, it is because the absorption efficiency of infrared light can also be raised the top which can carry out near of the natural complexion of a record ingredient to white or colorlessness. Cyanine dye has especially such a property and is more desirable for this invention, even if it be coloring matter which do not have such a property as well as cyanine dye, absorption maximum wavelength can be shift to an infrared region by the approach of make coloring matter stick to a nonphotosensitivity silver halide particle, the approach of dissolve coloring matter in high-boiling point oil, and carry out emulsification distribution, the approach of make coloring matter the shape of a particle and carry out solid-state distribution, the approach in which coloring matter be make to exist as a meeting object (for it to be call floc). After dissolving a color in water and considering as a water solution from a viewpoint of the manufacture fitness of a thermal recording ingredient also in these approaches, the approach of making it exist as floc in a sensible-heat layer except for this moisture is desirable.

[0036] In this invention, if the infrared-absorption matter with which the oscillation wavelength and 20nm or more absorption-maximum wavelength of the infrared laser to be used differ from each other is used, the heat energy changed in order for the absorption efficiency of the infrared light energy which an infrared light absorbing material absorbs to fall cannot become small according to it, and this infrared sensitization recording layer cannot be colored. In this invention, the example of the infrared light absorbing material used especially preferably is

SHOWH DEIDW.
[0037] (1) Cyanine dye : [0038]
[Formula 1]
[%]
[0039]
[Formula 2]

[0040] However, n is 2 or 3.
[0041]
[Formula 3]
[0042] However, R is a hydrogen atom or a dimethylamino radical.
[0043]
[Formula 4]
<u></u>
[0044] However, A is a radical expressed with the following formula.
[0045]
[Formula 5]
[0046]
[Formula 6]

[0047]
[Formula 7]
[0048]
[Formula 8]
[0049]
[Formula 9]
[0050]
[Formula 10]
X X
100511 Mareover R is a radical expressed with the following formula
[0051] Moreover, B is a radical expressed with the following formula.
[0052]

[Formula 11]
[0053] [Formula 12]
[0054] [Formula 13]
[0055]
[Formula 14]
X
[0056]
[Formula 15]

[0057]
[Formula 16]
× ×
[0058] In above-mentioned - (** 5) (** 16), R is an alkyl group, X is a counter ior
you may permute by the benzene ring or the naphthalene ring by the chlorine
atom, the alkyl group, the alkoxy group, or the aryl group, and n is the integer of
0-3.
[0059]
[Formula 17]
[0060] However, R is an alkyl group and X is a halogen atom.
[0061]
[Formula 18]

[0062] however, R — the alkyl group which is not permuted [a permutation or], an alkoxy group, or an alkenyl radical — in X, Y expresses the benzene sulfonate which is not permuted [a halogen atom, perchlorate, a permutation, or], PARATORU en sulfonate, methyl sulfate, ethyl sulfate, benzene carboxylate, methyl carboxylate, or trifluoromethyl carboxylate, and n expresses the integer of

0-3 for a hydrogen atom or a halogen atom.

[0063]

[Formula 19]

[0064] However, R1 and R2 And R3 You may differ, even if mutually the same, and it is the alkyl group which is not permuted [a permutation or], respectively, and X- is fault halogen acid ion, toluenesulfonic acid ion, or alkyl-sulfuric-acid ion. n is the integer of 0-3, and while a halogen atom exists in at least one of the 4th place of an India renin ring, the 5th place, the 6th place, and the 7th place, depending on the case, a halogen atom may exist in other locations further. Or the benzene ring may be permuted by the case by an alkyl group, the alkoxy group, the hydroxy group, the allyl group, or the allyl compound carbonyl group. [0065]

[Formula 20]



[0066] However, A1 And A2 It is an atomic group are the alkyl group which is not permuted [a hydrogen atom a permutation, or], respectively, and required for Z to form the heterocycle of 5 members, R1, R3, R4, and R5. It is the alkyl group which is not permuted [a hydrogen atom a permutation, or], respectively, and is R5. The heterocycle of 6 members may be formed with Z. R2 The methine group or nitrogen atom which is not permuted [a permutation or] is expressed, X- is the benzene sulfonate which is not permuted [halogen ion, perchlorate, a

permutation, or], PARATORU en sulfonate, methyl sulfate, ethyl sulfate, benzene carboxylate, methyl carboxylate, or trifluoromethyl carboxylate, and n is the integer of 0-2

10067	

me meger or v-z.
[0067]
[Formula 21]
[0068]
[Formula 22]
[0069]
[Formula 23]

[0070] However, phi and psi are the ** Indore ring which the aromatic series ring may condense, thiazole ring residue, oxazole ring residue, selenazole ring residue, imidazole ring residue, or pyridine ring residue, respectively, L is a connection radical for forming mono-carbocyanine, dicarbocyanine, TORIKARUBO cyanine, or tetra-carbocyanine, and m is 0 or 1.

[0071] (2) SUKUWARIUMU system coloring matter: [0072]

[Formula 24]

×	
[0073]	
[Formula 25]	
3	
r00741/01 to double or double or double or do	100777
[0074] (3) Indophenol system coloring mat	er : [0075]
[Formula 26]	
[0076] However, X and Y are a hydrogen a	itom, an alkyl group, an alkoxy group,
or a halogen atom, respectively, and are R	1 and R2. And R3 It is the alkyl group
which is not permuted [the permutation of	a hydrogen atom, and C1 - C20 or],

an aryl group, heterocycle, or a cycloalkyl radical, respectively, and A is -NHCO-

[0077] (4) Metallic complex system coloring matter : [0078]

or -CONH-.

[Formula 27]

[0079] However. R1 -R4 It is an a	3

[0079] However, R1 -R4 It is an alkyl group or an aryl group, respectively, and M is the transition-metals atoms (nickel etc.) of bivalence.

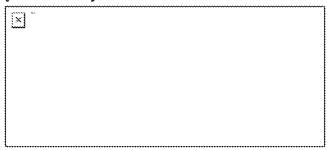
[0080]

[Formula 28]



[0081] However, R1 And R2 It is an alkyl group or a halogen atom, respectively, and M is the transition-metals atoms (nickel etc.) of bivalence.
[0082]

[Formula 29]



[0083] However, R1 And R2 It is the alkyl group or aryl group which is not permuted [a permutation or], respectively, and is R3. The transition-metals atoms (nickel etc.) of bivalence and n of an alkyl group, a halogen atom or -N (R4) (R5) radical (it is here and R4 and R5 are the alkyl groups or aryl groups which are not permuted [a permutation or], respectively), and M are the integers of 0-3.

[0084]

[Formula 30]

[0085] However, a cation required if [Cat] is neutrality, in order that it may close
complex salt, and M are nickel, Cu, Co, Pd, or Pt, and n is 1 or 2.
[0086]
[Formula 31]
[0087] However, a cation required if [Cat] is neutrality, in order that it may close
complex salt, and M are nickel, Cu, Co, Pd, or Pt, and n is 1 or 2.
[0088]
[Formula 32]

[0089] However, X is a hydrogen atom, a bromine atom, or a methyl group, n is the integer of 1-4, and A is quaternary ammonium.

[0090]

[Formula 33]

×	
[0091] However, X1 And X2 They are a nitro gro	oup or a halogen atom,
respectively. m and n are the integer of 1-3, and	d R1, respectively. And R2,
respectively Amino group, They are a monoalky	rlamino radical, a dialkylamino
radical, an acetylamino radical, and a benzoylar	mino radical (a permutation
benzoylamino radical is included). X1 You may	differ, even if X2, m and n, and
R1 and R2 are mutually the same respectively.	M is Cr or Co atom and Y+ is
hydrogen, sodium, a potassium, ammonium, ali	phatic series ammonium
(permutation aliphatic series ammonium is inclu	ided), or aliphatic series
ammonium.	
[0092] (5) A naphthoquinone system, anthraquir	none system coloring matter :
100931	,

[0094] However, R is a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, an amino

[Formula 34]

[0095]	
[Formula 35]	
[0096] However, R is a hydro	gen atom, an alkyl group, an aryl group, an amino
group, or a permutation amine	o group.
[0097]	
[Formula 36]	
[0098] However, R is a hydro	gen atom, an alkyl group, an aryl group, or a
permutation amino group.	
[0099]	
[Formula 37]	

group, or a permutation amino group.

×	
[0100] However, X is a hal	ogen atom and n is the integer of 0-10.
[0101]	
[Formula 38]	
×	
[0102] However, X is a hal	ogen atom.
[0103]	
[Formula 39]	
<i>t</i>	
×	

[0104]

[Formula 40]

[0105] The inside of a formula, and Z1 And Z2 The nonmetal atom group for forming a ring, and R1 And R2 Alkyl group, R3 And R5 Respectively A hydrogen atom or an atom required to connect and form a five-membered ring, R4 A hydrogen atom or a univalent radical, and X- Halogen ion, perchlorate, They are the benzene sulfonate which is not permuted [a permutation or], PARATORU en sulfonate, methyl sulfate, ethyl sulfate, benzene carboxylate, methyl carboxylate, or trifluoromethyl carboxylate.

[0106]

[Formula 41]



[0107] A nonmetal atom group for Z to form the benzene ring, a naphthalene ring, or a complex aromatic series ring among a formula, The atomic group for an atom required for T forming 5 or 6 membered-rings and Q connecting N and C, and forming 5, 6, or 7 membered-rings, The trivalent connection radical which 5 or seven methine groups are connected by conjugated double bond, and produces L, X - Benzene sulfonate which is not permuted [halogen ion, perchlorate, a permutation, or], They are PARATORU en sulfonate, methyl sulfate, ethyl sulfate, benzene carboxylate, methyl carboxylate, or trifluoromethyl

[0108]	
[Formula 42]	
	d R are the benzene ring condensed to a an alkyl group, an alkoxy group, an aryl group,
	2 A hydrogen atom, an alkyl group or an aryl equired to complete conjugate between the
nitrogen atoms of the pyrrocoline	nucleus which has a nitrogen atom or an
oxygen atom in an end.	
[0110]	
[Formula 43]	

carboxylate.

[0111] The inside of a formula, and Z1 And Z2 The alkyl group which may differ even if it connects mutually, and it forms a ring or is mutually the same, An aryl group or an alkenyl radical, and Q A nitrogen atom or a permutation, an unsubstituted methine group, R1 and R2 And R3 [whether these at least one

radical connects with L, and forms a ring, and] Or the alkyl group, aryl group, or alkenyl radical which may be different even if mutually the same, The trivalent radical with which it connects and which, as for L, a permutation, unsubstituted methine groups, these 3 and 5, or seven pieces become so that conjugated double bond may be formed, G is an atomic group required in order to form 5 or 6 membered-rings, and X. - Halogen ion, They are the benzene sulfonate which is not permuted [perchlorate, a permutation, or], PARATORU en sulfonate, methyl sulfate, ethyl sulfate, benzene carboxylate, methyl carboxylate, or trifluoromethyl carboxylate.

[0112]

[Formula	44
fr actions	

Ĩ		<u> </u>	***************************************	······	•••••
	i.i.i				

[0113] The inside of a formula, and Z1 And Z2 An atomic group required to form nitrogen-containing heterocycle and Z3 A divalent hydrocarbon group required to form 5 or 6 membered-rings and R1 And R2 A hydrogen atom or an alkyl group, and A are an oxygen atom, a sulfur atom, an imino group, I, m and n0 or 1, p and q0, 1, or 2.

[0114]

[Formula 45]

[0115] The TORIMECHIN chain or pentamethine chain with which, as for L, it comes to connect a methine group or these by conjugated double bond among a formula, E is an oxygen atom, a sulfur atom, NR4, and R1. And R4 [whether it connects mutually and a ring is formed and] Or the alkyl group, aryl group which may differ from each other even if mutually the same, An alkenyl radical, an alkynyl group, a heterocycle radical, the amino group, a hydrazino radical, R2 A hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, an alkenyl radical, an alkynyl group, or a heterocycle radical, R3 It is the substituent connected by a hydrogen atom, a halogen atom, a cyano group, a nitro group, a hydroxyl group, a carboxyl group and its salt, an alkyl group, an aryl group, an alkenyl radical, an alkynyl group, a heterocycle radical or the oxygen atom, the sulfur atom, the nitrogen atom, and the carbonyl group.

[0116]

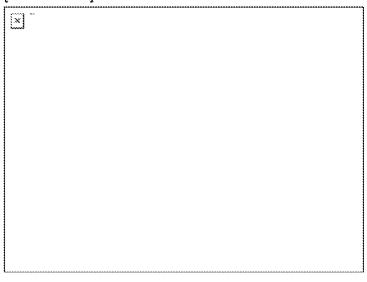
[Formula 46]	F	orr	nul	a	461
--------------	---	-----	-----	---	-----

-	
-	
-	
-	
-	
-	
-	
-	
-	
-	
-	
-	
-	

[0117] The inside of a formula, R1, and R2 And R3 A hydrogen atom, an alkyl group, a halogen atom, or an oxygen atom, A sulfur atom, a nitrogen atom, a carbonyl group, the substituent connected by the sulfonyl group, n is 0-3, and R4. And R5 The hydrogen atom which may differ even if it joins together mutually, and it forms a ring or is mutually the same, An alkyl group or an aryl group, and R6 R7 And an alkyl group, an alkoxy group, A cyano group, an acyl group, an alkoxy carbonyl group, a carbamoyl group or a sulfonyl group, and Ar of a halogen atom, the acylamino radical, an alkoxycarbonylamino radical or an ureido radical, and X are an aryl group or a heteroaryl radical.

[0118]

[Formula 47]



[0119] The inside of a formula, and R1 And R2 An alkyl group, an aryl group, a cycloalkyl radical, or a HETARIRU radical, R3, R4, R5, and R6 And R7 [whether it joins together mutually / such arbitration / two /, and the fat ring or heterocycle of 5 - 7 member is formed, and] Or the hydrogen atom which may differ even if mutually the same, an alkyl group, an aryl group, A HETARIRU radical, a halogen atom, a cyano group or an oxygen atom, a sulfur atom, a nitrogen atom, A carbonyl group, the substituent connected by the sulfonyl group, and Y an oxygen atom, a sulfur atom, a selenium atom, a tellurium atom, a nitrogen atom

or the Lynn atom, and A and Z When an atom required to form a fat ring or heterocycle independently respectively, however Y are a nitrogen atom or the Lynn atom An atom required for Z to form cyclic structure and n are 0-2X. - Halogen ion, They are the benzene sulfonate which is not permuted [perchlorate, a permutation, or], PARATORU en sulfonate, methyl sulfate, ethyl sulfate, benzene carboxylate, methyl carboxylate, or trifluoromethyl carboxylate. [0120]

[Formula 48]

- 1
3
 3
3
3
3
1
3
3
- 1
3
3
3
3
1
3
1
3
1
3
1
3
1
3
1
3
3
3
1
3
1
3
- 1
3
3
1
1
3
3
3
1

[0121] R among a formula An alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl group, or a HETARIRU radical, R1, R2, R3, and R4 And R5 [whether it joins together mutually / such arbitration / two /, and the fat ring or heterocycle of 5 - 7 member is formed, and] Or even when it is mutually the same, they are the hydrogen atom which may differ, an alkyl group, an aryl group, a HETARIRU radical, a halogen atom, a cyano group or an oxygen atom, a sulfur atom, a nitrogen atom, a carbonyl group, and the substituent connected by the sulfonyl group. A -COR6, -CO two R6, -CONHR6, and -CON (R6)2, - SO two R6, -SO2 NHR6, -SO2 N (R6)2, and -SR6 Or it is -CN. B -NHR6, -N (R6)2, -OR6, and -SR6 or -- or it is R6 -- or A and B -- mutual -- association or R3 Or R4 The fat ring or heterocycle of 5

- 7 member may be formed unitedly. R6 An alkyl group, a cycloalkyl radical, an			
aryl group or a HETARIRU radical, an atom required for Y to form 5 or 6			
membered-rings, an atomic group required for Z to form the fat ring or			
heterocycle of 5 - 7 member, and n are 0-5.			
[0122]			
[Formula 49]			
[0402] The incide of a formula D1 D2 and D2 And D4 (whether it ining together			
[0123] The inside of a formula, R1, R2, and R3 And R4 [whether it joins together			
mutually / such arbitration / two /, and the fat ring or heterocycle of 5 - 7 member			
is formed, and] Or the hydrogen atom which may differ even if mutually the same, an alkyl group, an aryl group, A HETARIRU radical, a hydroxy group, a			
halogen atom, a cyano group or an oxygen atom, a sulfur atom, a nitrogen atom,			
a carbonyl group, the substituent connected by the sulfonyl group or R5, R6, R7,			
or R8 The fat ring or heterocycle of 5 - 7 member may be formed unitedly. The			
hydrogen atom which may differ even if it joins together mutually [such			
arbitration / two], and R5, R6, R7, and R8 form the fat ring or heterocycle of 5 - 7			
member or are mutually the same, an alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl			
group or a HETARIRU radical, and n and m are 1-4.			
[0124]			
[Formula 50]			

[0125] The substituent with which R was connected by a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, a HETARIRU radical, a halogen atom, a cyano group or an oxygen atom, the sulfur atom, the nitrogen atom, the carbonyl group, and the sulfonyl group, the atomic group in which Z forms the nitrogen content heterocycle, ring, or fusion ring of 5 - 7 member, and n are 0-2 among a formula. [0126] It is desirable to contain in a recording layer in the condition of being 50nm, with superior wavelength, and having absorption-maximum wavelength in the range of 700-1300nm from the absorption-maximum wavelength of the water solution of this coloring matter from a viewpoint which raises the absorption efficiency of infrared light while the infrared light absorbing material used by this invention raises the whiteness degree of the natural complexion of a reproduction material.

[0127] As the approach of changing into the above-mentioned condition, there are an approach of making an infrared light absorbing material sticking to a nonphotosensitivity silver halide particle, the approach of dissolving this light absorption matter in high-boiling point oil, and carrying out emulsification distribution, an approach of making this matter the shape of a particle and carrying out solid-state distribution, an approach in which this matter is made to exist as a meeting object (for it to also be called floc). After dissolving an infrared light absorbing material in water and considering as a water solution from a viewpoint of the manufacture fitness of a color record ingredient also in these approaches, the approach of making it exist as floc in a recording layer except for this moisture is desirable.

[0128] the infrared light absorbing material used by this invention — every recording layer — 0.01 - 5 g/m2 — desirable — 0.05 - 2 g/m2 It contains so that it may become. As optical density in each absorption-maximum wavelength, these infrared light absorbing materials need at least 0.5 and to exist in a recording layer so that it may become 1.0 or more preferably in order to absorb infrared light effectively.

[0129] The color record ingredient of this invention prepares the coating liquid containing a coloring component and an infrared light absorbing material, or other additives, on base materials, such as paper and a synthetic-resin film, is chosen as the well-known method of application (the 1987 Asakura Publishing issue), for example, Yuji Harasaki work "coating engineering" 253 page, from the approach of a publication, and prepares a recording layer by the multilayer or coincidence multilayer spreading serially.

[0130] In the color record ingredient of this invention, while applying recording layer liquid to insurance and homogeneity In order to hold the reinforcement of a paint film, methyl cellulose, a carboxymethyl cellulose, Hydroxyethyl cellulose, starch, gelatin, polyvinyl alcohol, Carboxy denaturation polyvinyl alcohol, polyacrylamide, polystyrene, and its copolymer, Polyamide resin etc. can also be used for polyester and its copolymer, polyethylene and its copolymer, an epoxy resin, acrylate, methacrylate system resin and its copolymer, and a polyurethane resin list at the time of spreading, *******(ing) it in them as a binder.

[0131] moreover, in the color record ingredient of this invention, in order to prevent destruction of the paint film by physical force, such as etc., break — scratch — rub —, adhesion of moisture, etc., it is also desirable to use together the matter which it combines [matter] with these BAIDA and chemistry targets, and makes the reinforcement of a paint film discover, for example, the dialdehydes to the boric acid to polyvinyl alcohol or gelatin, and divinyl sulfones.

[0132] Furthermore, a recording layer can also be applied after preparing the interlayer who indicated to JP,61-54980,A etc. on a base material.

[0133] a thing transparent as a base material used for this invention, and an opaque thing — all can be used. As those things, what carried out the coat of the white pigments to what laminated the high polymer film on paper, a synthetic paper, and paper, the aluminum vacuum evaporationo base, and a high polymer film, the thing which laminated the high polymer film further of a different kind in the high polymer film can be mentioned. As paper used for a base material, each paper base material used for the usual impact paper, a thermal paper, dry type

and wet diazo tracing paper, etc. can be used, and also the heat extract pH by which sizing was carried out with neutral sizing compounds, such as an alkyl ketene dimer, can also use the alkaline paper (for example, JP,55-14281,A) of 6-9.

[0134] moreover, polyolefine films, such as cellulosic films, such as polyester film, such as polyethylene terephthalate and polybutylene terephthalate, and a triacetic-acid cellulose film, a polystyrene film, a polypropylene film, and a polyethylene film, a polyimide film, a polyvinyl chloride film, a polyvinylidene chloride film, a polyacrylic acid copolymer film, a polycarbonate film, etc. are mentioned, and independent [in these] as things other than the paper used for a base material, -- or it sticks and can use. As thickness of a base material, although a thing (10-200micro) is used, what performed tropicalization and antistatic treatment if needed is desirable.

[0135] In this invention, in order to prevent that a recording layer exfoliates from a base material, before applying a recording layer on a base material, it is desirable to prepare an under coat in a base material. Gelatin, a synthetic macromolecule latex, a nitrocellulose, etc. are used as a material of undercoat. The coverage of undercoat is 0.1 g/m2 - 2.0 g/m2. It is desirable that it is in the range and they are 0.2 g/m2 - 1.0 g/m2 especially. The range is desirable. [0136] In the infrared sensitization recording layer of the color record ingredient of this invention, when said infrared light absorbing material which can absorb infrared light and can be transformed to heat contains or more in any one inside the interior of a microcapsule, the exterior, and a wall, the infrared light by which said infrared light absorbing material was irradiated is absorbed, and the energy is transformed into heat energy. Said microcapsule is heated by this and it becomes matter permeability, and the reacting matter of microcapsule inside and outside carries out transparency contact, and colors a microcapsule wall. [0137] That to which the laser beam used by this invention has the wavelength in an infrared region is used. As the example, He-Ne laser, an argon laser, carbon dioxide laser, an YAG laser, YLF laser, dye laser, semiconductor laser, etc. are

mentioned.

[0138]

[Effect of the Invention] In the record ingredient which prepared at least two layers of infrared sensitization recording layers which absorb and color infrared light on the base material If the infrared photosensitivity color record ingredient with which this recording layer is characterized by the ability to absorb the infrared light from which wavelength differs respectively, and color it to a different hue is used The multicolor color picture which does not almost have coloring of the white section and moreover does not have color mixture was obtained by using the laser with which oscillation wavelength differs, and irradiating laser, adjusting the energy which a record ingredient receives.

[Example] This invention is not limited by these, although it is shown below, using as an example the example of production of the full color record ingredient which consists of three colors of yellow, a Magenta, and cyanogen in order to make effectiveness of this invention still clearer. In addition, as long as "%" is unstated especially in an example, "% of the weight" shall be meant.

[0140] (Example 1)

(1) After dissolving the preparation (preparation of capsule liquid containing electron-donative color precursor) crystal BAIORETO lactone (electron-donative color precursor) 3 section of cyanogen recording layer liquid in the ethyl-acetate 20 section, the alkyl naphthalene (high-boiling point solvent) 20 section was added and heated to this, and it mixed to homogeneity. FUTARU-ized gelatin after adding the 1 / 3 addition-product (D-110 N Takenate: trade name by Takeda Chemical Industries, Ltd.) 15 section of xylylene diisocyanate / trimethylol propane in obtained solution and agitating in it at homogeneity 6% — in addition to the solution which added the dodecyl sulfonic-acid sodium 2% water-solution 2 section, emulsification distribution was carried out into the water-solution 54 section using the homogenizer. After having added the water 68 section to the obtained emulsification dispersion liquid, mixing and making it homogeneity, it

heated at 40 degrees C, agitating this mixed liquor, and the capsulation reaction was made to perform for 3 hours, and capsule liquid was obtained so that the mean particle diameter of a microcapsule might be set to 1.6 micrometers.

[0141] (Preparation of electronic receptiveness compound dispersion liquid) The bisphenol A (developer) 30 section was supplied to the gelatin 4% water-solution 150 section, it distributed for 24 hours using the ball mill so that mean particle diameter might be set to 1.2 micrometers, and dispersion liquid were obtained.

[0142] (Preparation of an infrared light absorption coloring matter solution) 1.5g (it is lambdamax720nm in methanol solution) of infrared light absorption coloring matter expressed with the following-ization 51 was dissolved in distilled water, and it could be 100g. With 50g of gelatin 4% water solutions, it mixed and 1 time-amount churning of the 10g of this water solution was carried out.

[0143]

[Formula 51]

· prof ··	
from	
Limit .	

[0144] (Preparation of coating liquid) The capsule liquid 50 section and the electronic receptiveness compound dispersion-liquid 100 section containing an electron-donative color precursor were mixed, the infrared light absorption coloring matter solution 30 section was added further, and cyanogen heat-sensitive recording layer coating liquid was obtained.

[0145] (2) Ushiro who dissolved the preparation (preparation of capsule liquid containing diazo compound) 4-N-(2-(2, 4-G tert-amyl phenoxy) butyryl)
PIPERAJINOBENZEN diazonium hexafluoro phosphate (diazo compound: decompose with light with a wavelength of 365nm) 2.0 section of Magenta recording layer liquid in the ethyl-acetate 20 section — the alkyl naphthalene 20 section was added and heated further, and it mixed to homogeneity. One third of

the addition product (capsule wall agent) 15 sections of KISHIRI resin isocyanate / trimethylol propane were added in the obtained solution, it mixed to homogeneity, and the solution of a diazo compound was obtained. [0146] the solution of the obtained diazo compound -- FUTARU-izing -- it added in the solution which mixed the gelatin 6% water-solution 54 section and the 2-% of the weight water-solution 2 section of dodecyl sulfonic-acid sodium, and emulsification distribution was carried out using the homogenizer. The water 68 section was added to the obtained emulsification dispersion liquid, it heated at 40 degrees C, mixing and agitating to homogeneity, and the capsulation reaction was made to perform for 3 hours, and the capsule solution was obtained so that the mean particle diameter of a capsule might be set to 1.1 micrometers. [0147] (Preparation of coupler dispersion liquid) the 1-(2'-octyl phenyl)-3-methyl-5-pyrazolone (coupler) 30 section -- gelatin 4% -- after supplying in the watersolution 150 section, it distributed for 24 hours using the ball mill, and the dispersion liquid whose mean particle diameter of a coupler is 1.2 micrometers were obtained.

[0148] (Preparation of an infrared light absorption coloring matter solution) 1.0g of infrared light absorption coloring matter expressed with the following-ization 52 was dissolved in distilled water, and it could be 100g. When it diluted to concentration 10-5M and having been measured by the Shimazu spectrophotometer, the maximum absorption wavelength was 650nm. This 1%, with 50g of gelatin 4% water solutions, it mixed and 1 time-amount chuming of the 10g of the water solutions was carried out.

[0149]

[Formula	52]
----------	-----

	f
	× 1
:	

[0150] (Preparation of coating liquid) a diazonium compound/coupler is set to two thirds by the weight ratio in the capsule liquid and coupler dispersion liquid

containing a diazo compound -- as -- mixing -- further -- the infrared light absorption coloring matter solution 50 section -- in addition, coating liquid was obtained.

[0151] (3) After dissolving the preparation (preparation of the capsule liquid containing a diazo compound) 2 of yellow recording layer liquid, and the 5-dibutoxy-4-TORIRUCHIOBENZEN diazonium hexafluoro phosphate (diazo ****: decompose with light with a wavelength of 420nm) 3.0 section in the ethylacetate 20 section, the alkyl naphthalene 20 section was added and heated as a high-boiling point solvent to this, and it mixed to homogeneity. In the obtained solution, the 15 sections of 1/3 addition products of xylylene diisocyanate / trimethylol propane were added as a capsule wall agent, it mixed to homogeneity, and the solution of a diazo compound was obtained.

[0152] The solution of the obtained diazo compound was added in the solution which mixed the 6-% of the weight water-solution 54 section of FUTARU-ized gelatin, and the dodecyl sulfonic-acid sodium water-solution 2 section, and emulsification distribution was carried out using the homogenizer. The solution which added the water 68 section to the obtained emulsification dispersion liquid, and was mixed to homogeneity was heated at 40 degrees C, stirring further, the capsulation reaction was made to perform for 3 hours, and the capsule solution was obtained so that the mean particle diameter of a capsule might be set to 1.0 micrometers.

[0153] (Preparation of coupler dispersion liquid) The 2-chloro-5-(3-(2, 4-G tert-pentyl) phenoxy propylamino) acetoacetanilide 2 section and 1 and 2, and 3-triphenyl guanidine 10 section was supplied in the 4 % of the weight water-solution 200 section of gelatin, and was distributed for 24 hours using the ball mill, and the dispersion liquid whose mean particle diameter of a coupler is 1.2 micrometers were obtained.

[0154] (Preparation of an infrared light absorption coloring matter solution) 1.8g (it is lambdamax700nm in methanol solution) of infrared light absorption coloring matter expressed with the following-ization 53 was dissolved in distilled water,

and it could be 100g. This 1%, with 50g of gelatin 4% water solutions, it mixed and 1 time-amount churning of the 10g of the water solutions was carried out. [0155]

[Formi	ıla	531
--------	-----	-----

<u> </u>	
<u> </u>	

[0156] (Preparation of coating liquid) in the capsule liquid and coupler dispersion liquid containing a diazo compound, the ratio of a diazonium compound/coupler is set to two thirds by the weight ratio — as — mixing — further — the infrared light absorption coloring matter solution 50 section — in addition, coating liquid was obtained.

[0157] (4) The 15% water-solution 3 of polyacrylic acid (trade-name JURIMA AC-10L: Nippon Junyaku, Inc. make) section was added to the 15 % of the weight water-solution 10 of preparation gelatin section of interlayer liquid, it mixed to homogeneity, and interlayer liquid was obtained.

[0158] (5) 15g (hide phosphorus Z: trade name by Chukyo fats-and-oils incorporated company) of 40% dispersion liquid of zinc stearates was added in the liquid which mixed 10g of 30% dispersion liquid of the 100g of 6% water solutions and the epoxy denaturation polyamide (floor-line-71: trade name by Toho Chemical Co., Ltd.) of the preparation itaconic-acid denaturation polyvinyl alcohol (KL-318: trade name by Kuraray Co., Ltd.) of protective layer liquid, and protective layer liquid was obtained in it.

[0159] (6) The preparation 2-(3, 5-G t-butyl-2-hydroxyphenyl)-5-chlorobenzo triazole 10 section of ultraviolet absorption agent layer liquid, The 2-(5-t-butyl-2-hydroxyphenyl) benzotriazol 26 section and the 2-(3-t-butyl-5-sec-butyl-2-hydroxyphenyl) benzotriazol 47 section (all are ultraviolet ray absorbents) It added in the solution which mixed the TORINO nil phosphate (high-boiling point solvent) 42 section and the ethyl-acetate 47 section respectively, and the heating

dissolution was carried out. The obtained solution was thrown into the gelatin 8% water-solution 1,000 section which added the triisopropyl naphthalene sulfonicacid soda 10 section, and emulsification distribution was carried out so that mean particle diameter might be set to 0.4 micrometers using a colloid mill. To the obtained emulsification dispersion liquid, the gelatin 8% solution 200 section was added further, and ultraviolet absorption agent layer liquid was obtained to them. [0160] (7) On one side of the base material which carried out the double-sided lamination with the polyethylene which contained titanium oxide in the production paper of fine quality of a record ingredient, multilayer multistory spreading was carried out, it dried and the multicolor thermal recording ingredient was obtained so that it might become cyanogen recording layer liquid, ultraviolet absorption agent layer liquid, Magenta recording layer liquid, interlayer liquid, yellow recording layer liquid, and protective layer liquid from a base material side at order. Coverage is the solid content conversion after desiccation, and cyanogen heat-sensitive recording layers are 6.1 g/m2. Ultraviolet ray absorbent layers are 2.0 g/m2. Magenta heat-sensitive recording layers are 7.8 g/m2. Interlayers are 1.0 g/m2. Yellow heat-sensitive recording layers are 7.2 g/m2. It reaches and protective layers are 2.0 g/m2. Each coating liquid was applied so that it might become, after spreading -- drying -- a spectrum -- when the reflectance spectrum was measured, as for the cyanogen recording layer, 840nm and a Magenta recording layer were found [810nm and a yellow recording layer] by that the infrared-absorption matter which has absorption-maximum wavelength in 790nm contains.

[0161] (8) using the infrared laser record profit **** record ingredient, semiconductor laser (SLD 304-1 made from SONY) with a wavelength of 785nm was irradiated from the protective layer side at the image, and the yellow record image was obtained. The output of laser is 2 40 mJ(s)/mm between 1 mses. It adjusted so that it might become energy. It was 1.45 when the reflection density of the coloring part of the obtained image was measured using the Macbeth concentration meter.

[0162] Next, after emission center wavelength put for 10 seconds to the bottom of the ultraviolet ray lamp of output 40W by 420nm and carried out optical fixing of the yellow recording layer, subsequently to the image, semiconductor laser (SLD 304-24 made from SONY) with a wavelength of 807nm was irradiated, and the Magenta record image was obtained. The output of laser is 2 60 mJ(s)/mm between 1 mses. It adjusted so that it might become energy. It was 1.60 when the reflection density of the coloring part of the obtained image was measured using the Macbeth concentration meter.

[0163] After emission center wavelength put for 15 seconds to the bottom of the ultraviolet ray lamp of output 40W by 365nm and furthermore carried out optical fixing of the Magenta heat-sensitive recording layer next, semiconductor laser (SLD 304-3 made from SONY) with a wavelength of 830nm was irradiated at the last at the image, and the cyanogen record image was obtained. The output of laser is 2 80 mJ(s)/mm between 1 mses. It adjusted so that it might become energy. It was 1.75 when the reflection density of the coloring part of the obtained image was measured using the Macbeth concentration meter. Thus, the image part which record of yellow, a Magenta, and cyanogen overlapped was colored black blue green [the part which, as for the image part to which as for the image part which the record of yellow and a Magenta other than yellow, a Magenta, and each coloring image of cyanogen overlapped, record of a Magenta and cyanogen overlapped red record of yellow and cyanogen overlapped].

[0164] (Example 2)

(1) Preparation of cyanogen recording layer liquid (an electron-donative color precursor) After dissolving the preparation 3-(1-ethyl-2-methylindole-IRU)-3-(4-diethylamino-2-methylphenyl)-4-aza-phthalide (electron-donative color precursor) 10 section of the capsule liquid to contain in the ethyl-acetate 24 section, The alpha-isopropyl phenyl-beta-phenyl ethane (high-boiling point solvent) 14 section was added and heated to this, and it mixed to homogeneity. FUTARU-ized gelatin after adding the 1 / 3 addition-product (D-110 N Takenate: trade name by Takeda Chemical Industries, Ltd.) 20 section of xylylene diisocyanate /

trimethylol propane in obtained solution and agitating in it at homogeneity 8% -in addition to the solution which added the dodecyl sulfonic-acid sodium 10%
water-solution 5 section, emulsification distribution was carried out into the watersolution 70 section using the homogenizer. After having added the water 20
section to the obtained emulsification dispersion liquid, mixing and making it
homogeneity, it heated at 40 degrees C, agitating this mixed liquor, and the
capsulation reaction was made to perform for 3 hours, and capsule liquid was
obtained so that the mean particle diameter of a microcapsule might be set to 1.3
micrometers.

[0165] (Preparation of electronic receptiveness compound dispersion liquid) The p-G (alpha-dimethyl-alpha- (p-hydroxyphenyl)) benzene (developer) 10 section was supplied to the gelatin 4% water-solution 150 section which added the 2%W5031 section, it distributed for 24 hours using the ball mill so that mean particle diameter might be set to 0.6 micrometers, and dispersion liquid were obtained.

[0166] (Preparation of an infrared light absorption coloring matter solution) 2.0g of infrared light absorption coloring matter expressed with the following-ization 54 was dissolved in distilled water, and it could be 100g. When it diluted to concentration 10-5M and having been measured by the Shimazu spectrophotometer, the maximum absorption wavelength was 807nm. This 1%, with 50g of gelatin 4% water solutions, it mixed and 1 time-amount chuming of the 10g of the water solutions was carried out.

[0167]

[Formula 54]	(Fc	ırm	ula	54
--------------	-----	-----	-----	----

×		

[0168] (Preparation of coating liquid) The capsule liquid 50 section containing an electron-donative color precursor, the electronic receptiveness compound

dispersion-liquid 200 section, and the gelatin 15% water-solution 15 section were mixed, the infrared light absorption coloring matter solution 40 section was added further, and cyanogen heat-sensitive recording layer coating liquid was obtained. [0169] (2) preparation (preparation of capsule liquid containing diazo compound) 2-hexyl-4-N- (Ushiro who dissolved the 1-methyl-2-(p-methoxy phenoxy) ethyl-Nhexylamino benzene diazonium hexafluoro phosphate (diazo compound: decompose with light with a wavelength of 365nm) 10 section in the ethyl-acetate 70 section — the tricresyl phosphate 10 section was added and heated further, and it mixed to homogeneity.) of Magenta heat-sensitive recording layer liquid One third of the addition product (capsule wall agent) 20 sections of KISHIRI resin isocyanate / trimethylol propane were added in the obtained solution, it mixed to homogeneity, and the solution of a diazo compound was obtained. [0170] the solution of the obtained diazo compound -- FUTARU-izing -- it added in the solution which mixed the gelatin 8% water-solution 20 section and the 10% water-solution 2 section of sodium dodecylbenzenesulfonate, and emulsification distribution was carried out using the homogenizer. The water 10 section was added to the obtained emulsification dispersion liquid, it heated at 40 degrees C, mixing and agitating to homogeneity, and the capsulation reaction was made to perform for 3 hours, and the capsule solution was obtained so that the mean particle diameter of a capsule might be set to 0.5 micrometers. [0171] (Preparation of coupler emulsification dispersion liquid) 1-(2, 5-dioctyl phenyl)-3-phenyl - 2, 4, 6 -(1H, 3H, 5H)- After dissolving the pyrimidine trione (coupler) 10 section in the ethyl-acetate 35 section with the 1, 2, and 3-triphenyl guanidine 10 section, the tricresyl phosphate 3 section was added further, it mixed to homogeneity, and the solution of a coupler was obtained, the obtained coupler solution -- gelatin 8% -- it added in the water-solution 30 section, emulsification distribution was carried out with the homogenizer, and the emulsification dispersion liquid whose mean particle diameter is 0.4 micrometers were obtained.

[0172] (Preparation of an infrared light absorption coloring matter solution) 1.5g

(it is lambdamax720nm in methanol solution) of infrared light absorption coloring matter expressed with the following-ization 55 was dissolved in distilled water, and it could be 100g. With 50g of gelatin 4% water solutions, it mixed and 1 time-amount churning of the 10g of this water solution was carried out.

[Formula 55]

E	······

[0174] (Preparation of coating liquid) a diazonium compound/coupler is set to two thirds by the weight ratio in the capsule liquid and coupler emulsification dispersion liquid containing a diazo compound — as — mixing — further — the infrared light absorption coloring matter solution 50 section — in addition, coating liquid was obtained.

[0175] (3) The preparation (preparation of the capsule liquid containing a diazo compound) 2 of yellow heat-sensitive recording layer liquid, the 5-dibutoxy-4-p-chlorophenyl CHIOBENZEN diazonium hexafluoro phosphate (diazo ****: decompose with light with a wavelength of 420nm) 4 section, After dissolving the 2 and 5-dibutoxy-4-TORIRUCHIOBENZEN diazonium hexafluoro phosphate (diazo ****: decompose with light with a wavelength of 420nm) 1 section in the ethyl-acetate 4 section, The isopropyl phenylbenzene 10 section was added and heated as a high-boiling point solvent to this, and it mixed to homogeneity. In the obtained solution, the 5 sections of 1/3 addition products of xylylene diisocyanate / trimethylol propane were added as a capsule wall agent, it mixed to homogeneity, and the solution of a diazo compound was obtained.

[0176] The solution of the obtained diazo compound was added in the solution which mixed the 8% water-solution 15 section of FUTARU-ized gelatin, and the 2% dodecyl sulfonic-acid sodium water-solution 2 section, and emulsification

distribution was carried out using the homogenizer. The solution which added the water 3 section to the obtained emulsification dispersion liquid, and was mixed to homogeneity was heated at 40 degrees C, stirring further, the capsulation reaction was made to perform for 3 hours, and the capsule solution was obtained so that the mean particle diameter of a capsule might be set to 0.8 micrometers. [0177] (Preparation of coupler emulsification dispersion liquid) what dissolved the 2 and 5-diheptyl oxy-acetoacetanilide 10 section and 1 and 2, and 3-triphenyl guanidine 10 section in the ethyl-acetate 30 section -- gelatin 15% -- it added in the water-solution 20 section, and using the homogenizer, emulsification distribution was carried out so that mean particle diameter might be set to 0.3 micrometers.

[0178] (Preparation of an infrared light absorption coloring matter solution) 1.8g (it is lambdamax700nm in methanol solution) of infrared light absorption coloring matter expressed with the following-ization 56 was dissolved in distilled water, and it could be 100g. This 1%, with 50g of gelatin 4% water solutions, it mixed and 1 time-amount churning of the 10g of the water solutions was carried out. [0179]

[Formula 56]

\boxtimes			

[0180] (Preparation of coating liquid) in the capsule liquid and coupler dispersion liquid containing a diazo compound, the ratio of a diazonium compound/coupler is set to two thirds by the weight ratio — as — mixing — further — the infrared light absorption coloring matter solution 50 section — in addition, coating liquid was obtained.

[0181] (4) Interlayer liquid was obtained like the preparation example 1 of interlayer liquid.

[0182] (5) Protective layer liquid was obtained like the preparation example 1 of

protective layer liquid.

[0183] (6) Ultraviolet absorption agent layer liquid was obtained like the preparation example 1 of ultraviolet absorption agent layer liquid. [0184] (7) Like production example 1 ** of a record ingredient, after preparing a well-known gelatin under coat (thickness of 2micro) on one side of a polyester base material (Toray Industries E68L), multilayer multistory spreading was carried out, it dried and the multicolor thermal recording ingredient was obtained. Coverage is the solid content conversion after desiccation, and cyanogen heatsensitive recording layers are 4.5 g/m2. Ultraviolet ray absorbent layers are 3.0 g/m2. Magenta heat-sensitive recording layers are 3.8 g/m2. Interlayers are 2.0 g/m2. Yellow heat-sensitive recording layers are 5.6 g/m2. It reaches and protective layers are 2.0 g/m2. Each coating liquid was applied so that it might become, after spreading -- drying -- a spectrum -- when the reflectance spectrum was measured, as for the cyanogen recording layer, 950nm and a Magenta recording layer were found [840nm and a yellow recording layer] by that the infrared-absorption matter which has absorption-maximum wavelength in 790nm contains.

[0185] (8) using the infrared laser record profit **** record ingredient, the semiconductor laser (SLD 304-1 made from SONY) image with a wavelength of 785nm was irradiated, and the yellow record image was obtained from the protective layer side. The output of laser is 2 45 mJ(s)/mm between 1 mses. It adjusted so that it might become energy. It was 1.56 when the reflection density of the coloring part of the obtained image was measured using the Macbeth concentration meter.

[0186] Subsequently, semiconductor laser (SLD 304-3 made from SONY) with a wavelength of 830nm was irradiated at the image, and the Magenta record image was obtained. The output of laser is 2 70 mJ(s)/mm between 1 mses. It adjusted so that it might become energy. It was 1.80 when the reflection density of the coloring part of the obtained image was measured using the Macbeth concentration meter.

[0187] Finally, dye laser (product made from Specra Physics) with a wavelength of 980nm was irradiated at the image, and the cyanogen record image was obtained. The output of laser is 2 100 mJ(s)/mm between 1 mses. It adjusted so that it might become energy. It was 1.90 when the reflection density of the coloring part of the obtained image was measured using the Macbeth concentration meter. Thus, the image part which record of yellow, a Magenta, and cyanogen overlapped was colored black blue green [the part which, as for the image part to which as for the image part which the record of yellow and a Magenta other than yellow, a Magenta, and each coloring image of cyanogen overlapped, record of a Magenta and cyanogen overlapped red, record of yellow and cyanogen overlapped]. When emission center wavelength puts for 15 seconds to the bottom of the ultraviolet ray lamp of output 40W by 365nm and 420nm, respectively, an unnecessary diazo compound photodissociates the sample after this coloring, and an image is stabilized.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出臘公開番号

特開平7-228048

(43)公開日 平成7年(1995)8月29日

(51) Int.CL* 識別記号 庁内整理番号 FI 技術表示箇所

B41M 5/26

G03C 1/52 A 9413-2H

平成6年(1994)2月18日

B41M 5/18

R

D

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全 22 頁)

(21)出願番号 特顯平6-21286 (71) 出職人 000005201

> 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中福210番地

(72)発明者 中村 孝太郎

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真

フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 赤外感光性カラー記録材料

(57) 【要約】

(22) (B)(6) FI

【目的】 異なる波長の赤外光を吸収して、異なる色相 に発色させることができ、しかも、現像液を使用するな どの後処理が不要で、高品質のカラー画像を得ることが できる赤外感光性カラー記録材料を提供すること。

【構成】 支持体上に、赤外光を吸収して発色する赤外 感光記録層を少なくとも2層設け、それらの発色成分 が、ジアゾ化合物とカップリング成分の組み合わせ又は 電子供与性染料前駆体(発色剤)と電子受容性化合物 〈類色剤〉の組み合わせであり、該記録層は赤外光吸収 物質を含有し、各々波長の異なる赤外光、好ましくは赤 外レーザービームを吸収して、異なる色相に発色する赤 外感光性カラー記録材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、赤外光を吸収して発色する 赤外感光記録層を少なくとも2層設けた記録材料であっ て、該記録層は、各々波長の異なる赤外光を吸収して、 異なる色相に発色することを特徴とする赤外感光性カラ 一記録材料。

【請求項2】 赤外光吸収物質が700~1300nm の範囲に吸収極大を有する状態で記録層に含有されていることを特徴とする請求項1の赤外感光性カラー記録材料。

【請求項3】 少なくとも2層の赤外感光記録層中に含有される赤外光吸収物質の有する吸収極大波長が、少なくとも20nm互いに異なっていることを特徴とする請求項1の赤外感光性カラー記録材料。

【請求項4】 少なくとも2層の赤外感光記録層が、赤 外非感光層によって互いに隔てられて存在することを特 徴とする請求項1の赤外感光性カラー記録材料。

【請求項5】 赤外感光記録層が、各々波長の異なる赤 外光を吸収して、各々、シアン、マゼンタ、イエローの 3色に発色することを特徴とする請求項1の赤外感光性 カラー記録材料。

【請求項6】 発色成分が、ジアゾ化合物とカップリング成分の組み合わせ又は電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物の組み合わせであることを特徴とする請求項1の赤外感光性カラー記録材料。

【請求項7】 赤外感光記録層が吸収する赤外光が、赤 外レーザービームであることを特徴とする請求項1の赤 外感光性カラー記録材料。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明はカラー記録材料に関し、特に、異なる波長の赤外光を吸収して、異なる色相に発色させることができ、しかも、現像液を使用するなどの後処理が不要で、高品質のカラー画像を得ることができる赤外感光性カラー記録材料に関する。

[0002]

【従来の技術】カラー画像を形成する技術は、従来からカラー写真感光材料として膨大な技術開発がなされており、現在も続行中である。高品質の画像を得ることができるこのカラー写真システムは、銀化合物を必須の成分として含有するがために、現像、定着という液体による処理工程を経ねばならず、現像機の設置場所、現像液の品質管理、使用後の廃液の処分など、いくつかのやっかいな問題の対処を必要としている。また、写真材料でありながら、液体現像の代わりに熱現像を行ったり、現像シートと密着させて現像したりなど、さまざまな工夫がなされたシステムも実用化されているが、形成されたカラー画像が変色しやすかったり、廃棄物出たり、大画面の画像を得るのが難しかったりなどの問題があって、汎用されるには到っていない。

【0003】一方、銀化合物を使用せずに、従って現 像、定着などの液体による後処理が不要となる、カラー 画像を形成する技術開発も活発に行われている。中で も、サーマルヘッドとの接触により得られる熱エネルギ ーを利用して画像を形成する、いわゆる感熱記録法は、 使用する記録装置が簡便であるにもかかわらず、信頼性 が高くメインテナンスも不要であることから、近年目覚 ましい発展を遂げている。代表的な方法としては、色素 を薄膜状に塗布した合成樹脂フィルム(インクシート) をサーマルヘッドと接触させて熱エネルギーを加え、色 素の異葉性や低融点のワックスなど共存物の溶融などを 利用する方式で、印可エネルギーの大きさに応じて、複 数の色素を順次受像シートに転写させる、昇華転写方 式、溶融転写方式などと呼ばれているものがあるが、い ずれも使用後のインクシートが廃棄物として発生し、し かも画像情報が含まれているために、守秘の観点から、 処分することが一層厄介な問題となっている。

【0004】この欠点を解消させるために、支持体上に 異なる発色色相の感熱記録層を多層に積層し、異なる熱 エネルギーを印可して、各々異なる色相に発色する(色 分画という)ジアゾ化合物とカップリング成分の組み合 わせ又は電子供与性染料前駆体(発色剤)と電子受容性 化合物(顕色剤)の組み合わせを利用しようとする、例 えば、特開平3-288688号などに記載の提案があ る。確かにこの方式によれば、廃棄物の発生もなく、簡 便にカラー画像を得ることができるが、この方法とて、 感熱記録方法には共通の問題、例えば、長期間使用する とサーマルヘッドが磨耗し、場合によっては破壊に到る ことがあったり、記録中にサーマルヘッド表面に感熱記 録材料の成分がカスとなって付着したり、サーマルヘッ ドと記録材料表面の接着が発生したりすることにより正 しい記録画像が得られなかったり、また、サーマルヘッ ドの構造上の特質から発熱素子の加熱冷却の高速制御や 発熱素子密度を大きくする上で限界があるため、高速記 録や高密度、高画質記録には限界があったりするという ことなど、を含んでいるものであり、その解決法は関心 塞となっている。

【0005】サーマルヘッドを用いる感熱記録方法においては、上記の如き問題点を解決するために熱源としてレーザー光を用い、感熱記録材料に対し非接触でかつ高速、高密度で熱記録を行なうことが提案されているほか、それに関連して、感熱記録材料にレーザー光を効率良く吸収させるための方法の提案も多くなされている。しかしながら、感熱記録層中にレーザーの発振波長に合った吸収波長を持つ物質を添加する場合、添加する光吸収物質は、可視領域に吸収がほとんどないことが必要とされるが、一般に可視領域に吸収を持たない光吸収物質とされるが、一般に可視領域に吸収を持たない光吸収物質は無機化合物に多く、その殆どのものは光吸収効率が低く実用には程達いものであるし、また、有機化合物を光吸収物質として用いた場合は、高い吸収効率が得られる

が、ほとんどの化合物では可視光領域にも吸収があるため、地肌部が着色してしまうという問題がある。特に、レーザーの発振波長に応じて異なる色相をもつカラー発色画像を得ようとする場合は、この光吸収物質の選択が極めて重要な課題となり、それゆえ、実用に耐え得る記録材料及び画像形成方法の提案は未だなされていないのが現状である。(例えば特開昭50-23617号、特開昭54-121140号、特開昭57-11090号、特開昭58-56890号、特開昭58-94494号、特開昭58-134791号、特開昭58-145493号、特開昭59-89192号、特開昭60-205182号、特開昭62-56195号公報)

[0006]

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、現像液を使用するなどの後処理が不要で、廃棄物の発生もなく、簡便で、かつ高速、高密度、高画質のカラー画像を得ることができる記録材料を提供することにある。

[0007]

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、支持体上に、赤外光を吸収して発色する赤外感光記録層を少なくとも2層設けた記録材料であって、該記録層は、各々波長の異なる赤外光を吸収して、異なる色相に発色することを特徴とする赤外感光性カラー記録材料により達成された。

【0008】本発明において使用する赤外光は、赤外レーザービームであること、及び異なる色相を得るために少なくとも2層の赤外感光記録層中に含有される赤外光吸収物質の有する吸収極大波長が、少なくとも20nm、特に好ましくは、40nm以上互いに異なっていること、及び少なくとも2層の赤外感光記録層に照射する赤外レーザービームの発振波長は、該感光記録層中に含有される赤外光吸収物質の吸収極大波長の値を中心にしてマイナス20nmからプラス20nmの範囲、特に好ましくは、マイナス10nmからプラス10nmの範囲にあること、さらに発振波長そのものが、少なくとも20nm互いに異なっていることが、所望のカラー画像を混色なく形成するために必要である。

【0009】本発明のカラー記録材料に用いる発色成分は、加熱による物質の接触に基づいて化学的に発色反応を起こす物質であり、具体的にはジアゾ化合物とカップラーの組み合わせ又は電子供与性染料前駆体(発色剤)と電子受容性化合物(顕色剤)の組み合わせである。これらの発色成分を赤外光吸収物質の近傍、好ましくは同一層に共存させることにより、該赤外光吸収物質が吸収した赤外レーザーは熱エネルギーに変換され、その熱によって発色反応を生じさせる。

【0010】本発明において赤外光吸収物質の選択は、 高品位のカラー画像を得るためのほか、小型で安価な装 置をつくるのに必要なレーザー出力をできるだけ小さく 済ますことのために極めて重要である。本発明において 使用する赤外光吸収物質は、可視光領域の波長の光の吸 収は少ないが赤外線領域の光の波長の吸収が特に高いと いう色素が好ましい。このような色素としては、シアニ ン系色素、フタロシアニン系色素、ビリリウム系または チオビリリウム系色素、アズレニウム系色素、スクワリ リウム系色素、Ni、Cr等の金属錯壊系色素、ナフト キノン系またはアントラキノン系色素、インドフェノー ル系色素、インドアニリン系色素、トリフェニルメタン 系色素、トリアリルメタン系色素、アミニウム系または ジインモニウム系色素、ニトロソ化合物等を挙げること ができる。

【0011】これらの赤外光吸収物質は、700~1300 mmの範囲に吸収極大を有する状態で記録層に含有されており、使用する赤外レーザーの波長に合わせて選択する。本発明には、赤外感光記録層が、発色成分と共に少なくとも20 mm互いに分離して吸収極大を有する赤外レーザー吸収物質を含有し、順次もしくは同時に照射された各々波長の異なる赤外レーザーを吸収して、各々、シアン、マゼンタ、イエローの3色に発色するフルカラー記録材料が含まれる。本発明において、赤外感光記録層中の発色成分の中に、光分解性のジアゾニウム化合物が含まれる場合には、該記録層の発色反応が終了した後、紫外光照射などにより、未反応の該ジアゾニウム化合物を失活させる、いわゆる定着工程を設けることもできる。

【0012】本発明のカラー記録材料において、使用される素材について詳細に説明する。本発明のカラー記録材料に用いる発色成分は、加熱による物質の接触に基づいて発色反応を起こす物質であり、具体的にはジアゾ化合物とカップラーの組み合わせ又は電子供与性染料前駆体(発色剤)と電子受容性化合物(顕色剤)の組み合わせである。以下にジアゾ化合物とカップラーの組み合わせについて、詳述する。

【0013】ジアゾ化合物としては、下記に示す化合物 群があるが本発明はこれによって限定されるものではな い。「感光性ジアゾニウム塩の光分解と化学構造」(角 田隆弘、山岡亜夫著、日本写真学会誌29(4)197 ~205 (1965)) や特開平2-136286号等 に記載されているジアゾ化合物、芳香族ジアゾニウム 塩、ジアゾスルホネート化合物、ジアゾアミノ化合物で あり、代表的なジアゾ化合物としては、4-(N-(2) ー(2、4ージーtert-アミルフェノキシ)ブチリ **ル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、4ージオクチ** ルアミノベンゼンジアゾニウム、4-(N-(2-エチ ルヘキサノイル〉ビペラジノ〉ベンゼンジアゾニウム、 4 - ジヘキシルアミノー2 - ヘキシルオキシベンゼンジ アゾニウム、4-N-エチル-N-ヘキサデシルアミノ -2-エトキシベンゼンジアゾニウム、3-クロロー4 ージオクチルアミノー2-オクチルオキシベンゼンジア

ゾニウム、2.5-ジブトキシー4ーモルホリノベンゼ ンジアゾニウム、2,5-オクトキシー4ーモルホリノ ベンゼンジアゾニウム、2,5-ジブトキシー4ー(N (2-エチルヘキサノイル)ビベラジノ)ベンゼンジ アゾニウム、2, 5ージエトキシー4ー(Nー(2ー (2, 4-ジーtert-アミルフェノキシ) ブチリ **ル)ピペラジノ)ベンゼンジアゾニウム、2,5ージブ** トキシー4ートリルチオペンゼンジアゾニウム、3-(2-オクチルオキシエトキシ) - 4-モルホリノベン ゼンジアゾニウム、2,5ージエトキシー4ートリルチ オペンゼンジアゾニウム、2-クロルー5-メトキシー 4ーピベラジノベンゼンジアソニウム、2,5ージエト キシー4ー(4ーメトキシ)フェニルチオペンゼンジア ゾニウム、2、5ージエトキシー4ー(4ーメトキシ) ベンズアミドベンゼンジアゾニウム、4ーピロリジノー 5-メトキシベンゼンジアゾニウム、2,5-ジブトキ シー4ー(4ークロロフェニルチオ)ベンゼンジアゾニ ウム、2ーヘキシルオキシー4ー(NーヘキシルーNー (1-メチルー2-(4-メトキシフェノキシ) エチル アミノベンゼンジアゾニウムなどがある。上記ジアゾ化 合物とジアゾニウム塩を形成する酸の具体例としては、 Cn F_{20 1}COOH (nは1~9の整数)、Cm F_{20 1} SO₃ H (mは1~9の整数)、四フッ化ホウ素、テト ラフェニルホウ素、ヘキサフルオロリン酸、芳香族カル ボン酸、芳香族スルホン酸、金属ハライド(塩化亜鉛、 塩化カドミウム、塩化スズなど)などが挙げられる。

【0014】本発明で使用するジアゾ化合物は、後述するカップリング成分と反応して所望の色相に発色するものであり、反応前に特定波長の光を受けると分解し、もはやカップリング成分が作用しても発色能力を持たなくなる光分解性ジアゾ化合物である。この発色系における色相はジアゾ化合物とカップリング成分が反応して生成したジアゾ色素により決定される。従って、良く知られているようにジアゾ化合物の化学構造を変えるか、カップリング成分の化学構造を変えれば容易に発色色相をかえることができる。また、2種以上のジアゾ化合物を併用して用いることもできる。

【0015】本発明に用いられるジアゾ化合物は、記録 前の記録材料保存中に生じる着色(かぶり)や、該化合 物の不安定性に基づく分解を防止するために、マイクロ カブセルに内包して用いることが望ましい。

【0016】本発明に用いられるジアゾ化合物と熱時反応して発色するカプラーとしては、該ジアゾ化合物とカップリング反応してアゾ色素を生成することが可能な有機化合物である。用いられるカプラーとしては、塩基性雰囲気でジアゾ化合物とカップリングして色素を形成するもので、カルボニル基の隣にメチレン基を有するいわゆる活性メチレン化合物、フェノール誘導体、ナフトール誘導体などがあり、具体例として下記のものが挙げら

れる。

【0017】レゾルシン、プロログルシン、2,3-ジ ヒドロキシナフタレンー6ースルホン酸ナトリウム、1 ーヒドロキシー 2ーナフトエ酸モリホリノプロピルアミ ド、1、5ージヒドロキシナフタレン、2、3ージヒド ロキシナフタレン、2、3ージヒドロキシー6ースルフ アニルナフタレン、2-ヒドロキシ-3-ナフト工酸モ ルホリノプロビルアミド、2-ヒドロキシー3-ナフト 工酸オクチルアミド、2ーヒドロキシー3ーナフト工酸 アニリド、ベンゾイルアセトニリド、1ーフェニルー3 ーメチルー5ーピラゾロン、1ー(2, 4, 6ートリク ロロフェニル〉 - 3 - アニリノ - 5 - ピラゾロン、2 - $(3-\alpha-(2, 5-9)-tert-methors)$ シ)ープタンアミドベンツアミド]フェノール、2、4 ービスー(ベンジイルアセトアミノ)トルエン、1、3 ービスー(ビバロイルアセトアミノメチル)ベンゼン、 2-ヒドロキシー3-ナフトエ酸エタノールアミド、2 ーヒドロキシー3ーナフトエ酸オクチルアミド、2ーヒ ドロキシー3ーナフト工酸-N-ドデシルオキシブロビ ルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸テトラデシ ルアミド、アセトアセトアニリド、2-クロロー5-オ クチルアセトアセトアニリド、1-(2-テトラデカノ キシフェニル》 - 2 - カルボキシメチルシクロヘキサン ー3、5ージオン、1ー(2′ーオクチルフェニル)ー 3-メチルー5-ビラゾロン、1-(2', 4', 6' ートリクロロフェニル) -3-ベンズアミド-5-ピラ ゾロン、1- (2', 4', 6'-トリクロロフェニ ル》-3-アニリノー5-ピラゾロン、1-フェニルー 3-フェニルアセトアミド-5-ピラゾロンなどであ る。これらのカップリング成分の詳細は特開昭62-1 46678号に記載されている。 これらのカップリング 成分は単独でも2種以上の併用でも用いることができ、 必要に応じて任意の色相を得ることもできる。

【0018】本発明においてジアゾ化合物とカップリング成分の組み合わせを用いる場合、カップリング反応が塩基性雰囲気で起こりやすいため、発色助剤として塩基性物質を添加してもよい。塩基性物質としては水不溶性または難溶性の塩基性物質や加熱によりアルカリを発生する物質が用いられる。それらの例としては無機および有機アンモニウム塩、有機アミン、アミド、尿素やチオ尿素およびその誘導体、チアゾール類、ビロール類、ビリミジン類、ビベラジン類、グアニジン類、ビロール類、ビリミジン類、ビベラジン類、グアニジン類、インドール類、イミダゾール類、イミダゾリン類、アミジン類、フォリムアジン類、ビリジン類等の含窒素化合物が挙げられる。これらの具体例は例えば特開昭61-291183号等に記載されている。これらの塩基性物質は2種以上併用して用いることができる。

【0019】本発明において、ジアゾ化合物1重量部に対してカップリング成分は、0.1~30重量部、塩基

性物質は、0.1~30重量部の割合で使用することが好ましい。

【0020】本発明の発色助剤に含まれるものとして、他に低エネルギーで迅速かつ完全に熱現像が行われるように、感光層中にフェノール誘導体、ナフトール誘導体、アルコキシ圏換ペンゼン類、アルコキシ圏換ナフタレン類、ヒドロキシ化合物、アミド化合物、スルホンアミド化合物を加えることができる。これらの化合物は、カップリング成分あるいは、塩基性物質の融点を低下させるか、あるいは、マイクロカプセル壁の熱透過性を向上させ、その結果高い発色濃度が得られるものと考えられる。

【0021】本発明の発色助剤にはまた、熱融解性物質も含まれる。熱融解性物質は、常温では固体であって加熱により融解する融点50°C~150°Cの物質であり、ジアゾ化合物、カップリング成分、或いは塩基性物質を溶かす物質である。これらの化合物の具体例としては、脂肪酸アミド、Nー置換脂肪酸アミド、ケトン化合物、尿素化合物、エステル類等が挙げられる。

【0022】本発明のカラー記録材料における赤外感光記録層は、実質的に透明である方が画像品質を向上させることができる。この場合には、カプラー及び発色助剤を固体分散させるのではなく、水に難溶性又は不溶性の有機溶剤に溶解せしめた後、これを水溶性高分子を保護コロイドとして及び必要に応じて更に界面活性剤を含有する水相と混合し、乳化分散した分散物の形で使用する。乳化分散を容易にする観点から、界面活性剤を用いることが好ましい。

【0023】次に、電子供与性染料前駆体(発色剤)と 電子受容性化合物(顕色剤)の組み合わせについて、詳 述する。電子供与性染料前駆体としてはトリアリールメ タン系化合物、ジフェニルメタン系化合物、チアジン系 化合物、キサンテン系化合物、スピロピラン系化合物等 が挙げられるが、特にトリアリールメタン系化合物及び キサンテン系化合物が、発色濃度が高いので有用であ る。これらの物質の具体例については特開昭61-24 495号に詳細に記載されている。下記に代表的な化合 物を示すが、本発明はこれらによって限定されるもので はない。

【0024】3,3ービス(pージメチルアミノフェニル)ー6ージメチルアミノフタリド(即ちクリスタルバイオレットラクトン)、3,3ービス(pージメチルアミノフェニル)ー3ー(1,3ージメチルインドールー3ーイル)フタリド、3ー(pージメチルアミノフェニル)ー3ー(2ーメチルインドールー3ーイル)フタリド、3ー(oーメチルーpージメチルアミノフェニル)ー3ー(2ーメチルインドールー3ーイル)フタリド、4,4'ービス(ジメチルアミノ)ベンズヒドリンベンジルエーテル、Nーハロフェニルロイコオーラミン、Nー2,4,5ー

トリクロロフェニルロイコオーラミン、ローダミンー8 ーアニリノラクタム、ローダミン(p-ニトロアニリ ノ)ラクタム、ローダミンーBー(pークロロアニリ ノ)ラクタム、ユーベンジルアミノー6ージエチルアミ ノフルオラン、2ーアニリノー6ージエチルアミノフル オラン、2ーアニリノー3ーメチルー6ージエチルアミ ノフルオラン、2ーアニリノー3ーメチルー6ーシクロ ヘキシルメチルアミノフルオラン、2ーアニリノー3ー メチルー6ーイソアミルエチルアミノフルオラン、2-(o-クロロアニリノ) -6-ジェチルアミノフルオラ ン、2-オクチルアミノー6-ジエチルアミノフルオラ ン、2-エトキシエチルアミノ-3-クロロ-2-ジエ チルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロロー6 ージエチルアミノフルオラン、ベンゾイルロイコメチレ ンブルー、p-ニトロベンジルロイコメチレンブルー; **3-メチル-スピロ-ジナフトピラン、3-エチル-ス** ピロージナフトピラン、3、3′ージクロロースピロー ジナフトビラン、3ーベンジルースピロージナフトピラ ン、3ープロビルースピロージベンゾビラン等がある。 【0025】これらの電子供与性無色染料と組み合わせ る電子受容性化合物としては、フェノール化合物、有機 酸もしくはその金属塩、オキシ安息香酸エステル等の酸 性物質が用いられる。電子受容性化合物の例としては、 2, 2ービス(4'ーヒドロキシフェニル)プロパン (一般名ピスフェノールA)、2,2-ピス(4'-ヒ ドロキシフェニル) ベンタン、2、2ービス(4'ーヒ ドロキシー3'、5'ージクロロフェニル)プロバン、 1、1ービス(4′ーヒドロキシフェニル)シクロヘキ サン、2, 2ービス(4′ーヒドロキシフェニル)へキ サン、1, 1ービス(4′ーヒドロキシフェニル)プロ パン、1, 1ービス(4′ーヒドロキシフェニル)ブタ ン、1、1ービス(4′ーヒドロキシフェニル)ペンタ ン、1, 1ービス(4'ーヒドロキシフェニル)へキサ ン、1、1ービス(4′ーヒドロキシフェニル)ヘプタ ン、1、1ービス(4'ーヒドロキシフェニル)オクタ ン、1、1ーピス(4′ーヒドロキシフェニル)-2-メチルーペンタン、1、1ービス(4′ーヒドロキシフ ェニル)-2-エチルーヘキサン、1、1-ビス(4) ーヒドロキシフェニル)ドデカン、1,4-ビス(p-ヒドロキシフェニルクミル) ベンゼン、1,3-ビス (pーヒドロキシフェニルクミル) ベンゼン、ビス (p ーヒドロキシフェニル)スルフォン、ビス(3-アリル ー 4 ーヒドロキシフェニル)スルフォン、ピス(p ーヒ ドロキシフェニル)酢酸ペンジルエステル等のピスフェ ノール類、3、5ージーαーメチルベンジルサリチル 酸、3,5-ジーターシャリープチルサリチル酸、3α-α-ジメチルベンジルサリチル酸、4-(β-p-メトキシフェノキシエトキシ〉サリチル酸等のサリチル 酸誘導体、またはその多価金属塩(特に亜鉛、アルミニ

ウムが好ましい〉、pーヒドロキシ安息香酸ベンジルエ

ルテル、 $p-ヒドロキシ安息香酸-2-エチルヘキシルエステル、<math>\beta-レゾルシン酸-(2-フェノキシエチル)$ エステル等のオキシ安息香酸エステル類、p-フェニルフェノール、3,5-ジフェニルフェノール、クミルフェノール、4-ヒドロキシー4'ーイソプロポキシージフェニルスルフォン、<math>4-ヒドロキシー4'-フェノキシージフェニルスルフォン等のフェノール類が挙げられ、単独もしくは2種以上混合して用いられる。このなかで発色性向上の目的にはピスフェノール類が好ましい。顕色剤は発色剤の<math>50~800重量%使用することが好ましく、さらに好ましくは100~500重量%である。

【0026】本発明において電子供与性染料前駆体と電 子受容性化合物の組み合わせを用いる場合は発色剤と顕 色剤の発色反応を促進し、より少ない熱エネルギーでの 記録を可能にするため必要に応じて増感剤を併用しても よい。境感剤の例を挙げると、pーベンジルオキシ安息 香酸ベンジル、Bーナフチルーベンジルエーテル、ステ アリン酸アミド、ステアリル尿素、p-ベンジルビフェ ニル、ジ(2ーメチルフェノキシ)エタン、ジ(2-メ トキシフェノキシ) エタン、βーナフトールー (p-メ **チルベンジル)エーテル、αーナフチルーベンジルエー** テル、1,4ープタンジオールーローメチルフェニルエ ーテル、1, 4ープタンジオールーpーイソプロビルフ エニルエーデル、1、4ーブタンジオールーpーターシ ャリーオクチルフェニルエーテル、1ーフェノキシー2 ー(4ーエチルフェノキシ)エタン、1ーフェノキシー **2ー(4ークロルフェノキシ)エタン、1,4ープタン** ジオールフェニルエーテル、ジエチレングリコールービ スー(4ーメトキシフェニル)エーテル、4ーエトキシ フェニルー pークロルベンジルエーテル、1(4ーメト キシーフェノキシ〉~2~フェノキシープロバン、1。 3ービスー(4ーメトキシフェノキシ)プロパン、3ー メチルー4ークロルフェニルーローメトキシベンジルエ ーテル、3、5ージメチルー4ークロルフェニルーゥー メトキシベンジルエーデル、4ークロルフェニルーp-メトキシベンジルエーテル、1ーフェノキシー2(4-メトキシーフェノキシ〉ープロバン、シュウ酸ジベンジ ルエステル、シュウ酸ジ(p-メチルベンジル) エステ ル等が挙げられる。これらの増感剤は、単独あるいは混 合して用いられる。十分な熱応答性を得るためには、顕 色剤に対し、10~200重量%使用することが好まし く、さらに好ましくは20~200重量%である。場感 削はあらかじめ発色剤ないし顕色剤と熱共融物を作成し た後使用しても良い。

【0027】本発明において使用する発色成分である電子供与性染料前駆体(発色剤)と電子受容性化合物(顕色剤)は、単に感熱層中に固体分散して用いてもよいが、感熱層の透明性向上の観点、常温で発色成分の接触を防止するといった記録前の材料保存性の観点(カブリ

防止)、および希望のレーザーエネルギーで発色させるような感度制御の観点等から、発色剤および顕色剤を各々異なるマイクロカプセルに内包せしめて用いるか、発色剤または顕色剤のいずれか一方をマイクロカプセル化し、他方を固体分散するか、あるいは水に不溶性または難解性の有機溶剤に溶解せしめた後、これを水溶性高分子を保護コロイドとして必要に応じて更に界面活性剤を含有する水相と混合し、乳化分散した分散物の形で使用する。乳化分散を容易にする観点から、界面活性剤を用いることが好ましい。

【0029】本発明で使用するマイクロカブセルの製造には、界面重合法、内部重合法、外部重合法のいずれの方法も採用することができるが、特に、ジアゾニウム塩、電子供与性無色染料等を含有した芯物質を、水溶性化合物を溶解した水溶液中で乳化した後、その油滴の周囲に高分子物質の壁を形成させる界面重合法を採用することが好ましい。高分子を形成するリアクタントは、油滴の内部にも又は油流の外部にも添加することができる。

【0030】高分子物質の具体例としては、ボリウレタン、ボリウレア、ボリアミド、ボリエステル、ボリカーボネート、尿素・ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ボリスチレン、スチレンメタクリレート共重合体、スチレン・アクリレート共重合体等が挙げられる。好ましい高分子物質はボリウレタン、ボリウレア、ボリアミド、ボリエステル、ボリカーボネートであり、特に好ましくは、ボリウレタン及びボリウレアである。高分子物質は2種以上併用することもできる。

【0031】前記水溶性高分子の具体例としては、ゼラチン、ボリビニルビロリドン、ボリビニルアルコール等が挙げられる。例えば、ボリウレアをカブセル壁材として用いる場合には、ジイソシアナート、トリイソシアナートプレート、テトライソシアナート、ボリイソシアナートプレート、テトライソシアナート、ボリイソシアナートプレート、テトラアミン等のボリアミン、アミノ基を2個以上含むプレボリマー、ピペラジンもしくはその誘導体またはボリオール等とを、水系溶媒中で界面重合法によって反応させることにより容易にマイクロカブセル壁を形成させることができる。また、例えばボリウレアとボリ

アミドからなる複合壁もしくはポリウレタンとポリアミドからなる複合壁は、例えばポリイソシアナートと酸クロライドもしくはポリアミンとポリオールを用い、反応液となる乳化媒体のpHを調整した後、加温することにより調整することができる。これらのポリウレアとポリアミドからなる複合壁の製造方法の詳細については、特開昭58-66948号公報に記載されている。

【0032】さらに、本発明のジアゾ化合物や電子供与性無色染料を含有させたマイクロカプセルは、常圧で40°C以上95°C以下の沸点をもつ非水溶媒に芯物質及び互いに反応して高分子物質を生成する同種または異種の化合物を溶解した溶液を、親水性保護コロイド溶液中に分散乳化後、反応容器を減圧にしながら系を昇温して非水溶媒を留去させ油滴表面に壁形成物質を移動させ、かつ油滴表面で重付加及び重縮合による高分子生成反応を進行させて壁膜を形成させて製造された実質的に溶媒を含まないマイクロカプセルを用いてもよい。

【0033】本発明で使用するマイクロカプセルの芯物質には赤外光吸収物質を含有させることもできる。それらは、マイクロカブセルの外部に、あるいはマイクロカプセル壁中に含有せしめても良い。同時に2箇所以上に含有せしめても良い。

【0034】本発明に用いられるカップリング成分、塩 基性物質、その他の発色助剤は、サンドミル等により水 溶性高分子とともに固体分散して用いることもできる。 好ましい水溶性高分子としては、マイクロカプセルを調 製する時に用いられる水溶性高分子が挙げられる(例え ば、特開昭59-190886号参照)。この場合、水 溶性高分子溶液に対してジアゾ化合物、カップリング成 分、発色助剤はそれぞれ5~40重量%になるように投 入される。分散された粒子サイズは10µ以下になるこ とが好ましい。

【0035】本発明において使用する赤外光吸収物質について詳述する。本発明において使用する赤外光吸収物質としては、水溶液あるいは有機溶媒に溶解された状態で、可視光鎖域の吸収が小さく赤外光鏡域の吸収が特に

大きいという色素が好ましいが、それ以外にも水溶液状 態では可視光領域に吸収極大波長を有して着色していて も、該水溶液の水分を除き、乾燥状態にした場合には、 色素の化学構造に基づく分子の存在状態の変化によって 可視光領域の吸収極大波長が長波側へ、即ち赤外領域へ シフトするような色素も好ましい。このような色素を記 録層に添加した場合には、塗布時には着色していても、 記録層が乾燥された後には無色化するので、記録材料の 地肌を白色または無色に近くすることが可能である上、 赤外光の吸収効率を向上させることもできるからであ る。シアニン系色素は、特にこのような特性をもってお り本発明にとってはより好ましい。シアニン系色素は勿 論、そのような特性を持たない色素であっても、非感光 性ハロゲン化銀微粒子に色素を吸着させる方法、高沸点 オイルに色素を溶解し乳化分散する方法、色素を微粒子 状として固体分散させる方法、色素を会合体(凝集体と いう)として存在させる方法等により吸収極大波長を赤 外領域へシフトさせることができる。これらの方法の中 でも、感熱記録材料の製造適性の観点から、染料を水に 溶解させて水溶液とした後、該水分を除き、感熱層中に 凝集体として存在せしめる方法が好ましい。

【0036】本発明において、使用する赤外レーザーの 発掘波長と20nm以上吸収極大波長が異なる赤外吸収 物質を用いると、赤外光吸収物質が吸収する赤外光エネ ルギーの吸収効率が低下してしまうために変換される熱 エネルギーがそれに応じて小さくなり、該赤外感光記録 層は発色することができない。本発明において、特に好 ましく使用される赤外光吸収物質の具体例を下記に示 す。

【0037】(1)シアニン系色素:

[0038]

[48.1]

 $(CH_3)_2N-(CH=CH)_6-CH=N+(CH_3)_2$ $C!O_4$

[0039]

【化21

$$(CH^{3})^{2}N - CH = CH)^{3} - CH = CH^{3})^{3}$$

【0040】 但し、nは2または3である。

[0041]

[123]

【0042】但し、Rは水素原子またはジメチルアミノ 基である。

[0043]

[ft4]

 $A \cdot (CH = CH)_{n} \cdot CH = B$

【0044】但し、Aは下記の式で表される基である。

[0045]

[化5]

[0046]

【化6】

[0047]

[化7]

[0048]

(化8]

[0049]

[作9]

[0050]

[fb10]

【0051】また、8は下記の式で表される基である。

[0052]

[fb11]

[0053]

【化12】

[0054]

[作13]

[0055]

[化14]

[0056]

【化15】

[0057]

[1216]

【0058】上記の(化5)~(化16)において、R はアルキル基、Xは対イオンであり、ベンゼン環または ナフタレン環には塩素原子、アルキル基、アルコキシ基 またはアリール基で置換されていてもよく、nは0~3 の整数である。

【0060】 但し、Rはアルキル基であり、Xはハロゲ ン原子である。

[0061]

[(218]

$$X H_3C$$
 CH_3 H_3C $CH_4 X$ CH_5 CH_7 CH_8 $CH_$

【0062】但し、Rは置換または未置換のアルキル 基、アルコキシ基、またはアルケニル基を、Xは水素原 子またはハロゲン原子を、Yはハロゲン原子、パークロ レート、圏換または未圏換のベンゼンスルホネート、バ ラトルエンスルホネート、メチルスルフェート、エチル

 \mathbb{R}^{3} \mathbb{R}^2 $\neg (CH = CH)_{\alpha} \neg CH = C$ X. Ri3

[0064]但し、 R^{1} 、 R^{2} 及び R^{3} はそれぞれ圏換 または未置換のアルキル基であって、互いに同じであっ ても異なっていてもよく、Xーは過ハロゲン酸イオン、 トルエンスルホン酸イオンまたはアルキル硫酸イオンで ある。nは0~3の整数であり、インドレニン環の4 位、5位、6位及び7位のうち少なくとも一つにハロゲ ン原子が存在するとともに、場合によっては他の位置に 更にハロゲン原子が存在してもよい。または、場合によ り、ベンゼン環は、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロ キシ絲、アリル基またはアリルカルボニル基で置換され ていてもよい。

[0065]

【化201

スルフェート、ベンゼンカルボキシレート、メチルカル ボキシレートまたはトリフルオロメチルカルボキシレー トを、nは0~3の整数を表す。

[0063]

 \mathbb{R}^2

【化19】 RI

$$CH = C$$

$$R^3$$

$$R^4$$

$$S$$

$$A^1 A^2$$

$$(C = C)_0 - CH =$$

$$N$$

$$N + X$$

$$R^5$$

$$R^5$$

[0066] 但し、 A^1 及び A^2 はそれぞれ水素原子、 置換または未置換のアルキル基であり、 Z は 5 員の複素 環を形成するのに必要な原子団、R1、R3、R4、R 5 はそれぞれ水素原子、置換または未置換のアルキル基 であり、R5 は、Zとともに6員の複素環を形成しても 良い。R2は、鬱換または未鬱換のメチン基または窒素 原子を表し、X-はハロゲンイオン、バークロレート、 置換または未燃換のベンゼンスルホネート、パラトルエ ンスルホネート、メチルスルフェート、エチルスルフェ ート、ベンゼンカルボキシレート、メチルカルボキシレ ートまたはトリフルオロメチルカルボキシレートであ り、nは0~2の整数である。

[0067] 【张21】 H_3C CHS H₃C CH_3 $C - CH = CH^{-1}$ CH-CH=CÑ+ ClO₄-CI C2H4OCH3 C2H4OCH3

[0068]

$$C = CH - CH = C$$

$$C_{2H_{5}}$$

$$C = CH - CH = C$$

$$C_{2H_{5}}$$

$$C = CH - CH = C$$

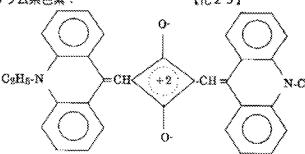
$$C_{2H_{5}}$$

[0069] 【作23】

 $\Phi \cdot \mathbf{L} = \Psi(\mathbf{X} \cdot)_{m}$

【0070】但し、 Φ及びΨはそれぞれ芳香族環が縮合 していてもよいどインドール環、チアゾール環残基、オ キサゾール環残基、セレナゾール環残基、イミダゾール 環残基またはビリジン環残基であり、しはモノカルボシ アニン、ジカルボシアニン、トリカルボシアニンまたは テトラカルボシアニンを形成するための連結基であり、 mは0または1である。

【0071】(2)スクワリウム系色素:



【0074】(3) インドフェノール系色素:

[0075]

[1826]

【0076】但し、X及びYはそれぞれ水業原子、アル キル基、アルコキシ基またはハロゲン原子であり、 R¹、R² 及びR³ はそれぞれ水素原子、C₁ ~C₂₀の 置換または未置換のアルキル基、アリール基、複素環ま

たはシクロアルキル基であり、Aは-NHCO-または

0

[0073]

[0072]

【化24】

【化25】

-CONH-である。

【0077】(4)金麗錯塩系色素:

[0078]

【化27】 ĸ R2 -

【0079】但し、R1~R4 はそれぞれアルキル基ま たはアリール基であり、Mは二価の遷移金属原子(Ni など)である。

[0080]

[作28]

$$m = 1$$

【0081】個し、R¹ 及びR² はそれぞれアルキル基

またはハロゲン原子であり、Mは二価の遷移金属原子 (Niなど)である。

[0082] [他29]

$$R^{2} - N$$
 S
 S
 S
 S
 $(R^{3})_{n}$
 $(R^{3})_{n}$

【0083】但し、 R^{3} 及び R^{2} はそれぞれ懸換または 未燃換のアルキル基またはアリール基であり、 R^{3} はアルキル基、ハロゲン原子または-N(R^{4})(R^{5})基(ここで、 R^{4} 及び R^{5} はそれぞれ圏換または未圏換の

アルキル基またはアリール基である)、Mは二価の遷移 金属原子(Niなど)、nは0~3の整数である。

[0084]

【张30】

【0085】但し、[Cat]は錯塩を中性ならしめるために必要な陽イオン、MidNi、Cu、Co、Pds たはPtであり、nid1または2である。

[0086] [(631]

【0087】但し、「Cat」は錯塩を中性ならしめる ために必要な陽イオン、MはNi、Cu、Co、Pdま たはPtであり、nは1または2である。

[0088]

[作32]

【0089】但し、Xは水素原子、臭素原子またはメチル基であり、nは1~4の整数であり、Aは第四級アンモニウム基である。

[0090]

[(633]

$$(X^{1})_{m}$$

$$0$$

$$M$$

$$0$$

$$N=N$$

$$(X^{2})_{n}$$

$$(X^{2})_{n}$$

【0091】但し、 X^1 及び X^2 はそれぞれニトロ基またはハロゲン原子であり、m及びn はそれぞれ $1\sim3$ の整数、 R^1 及び R^2 はそれぞれアミノ基、モノアルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基(置換ベンゾイルアミノ基を含む)であり、 X^1 と X^2 、mとn及びR1 とR2 はそれぞれ互いに同じであっても異なっていてもよく、MはR1 に ないに同じであっても異なっていてもよく、MはR2 に ないに同じであっても異なっていてもよく、MはR3 に ないに同じであっても異なっていてもよく、MはR4 に ないに同じであっても異なっていてもよく、MはR5 に ないに同じであっても異なっていてもよく、MはR6 に ないに同じであっても異なっていてもよく、MはR7 に ないに同じであっている。

[0093]

[ft34]

【0094】但し、Rは水素原子、アルキル基、アリール基、アミノ基または微換アミノ基である。

[0095]

[1235]

【0096】但し、Rは水素原子、アルキル基、アリール基、アミノ基または覆換アミノ基である。

[0097]

[1836]

【0098】但し、Rは水素原子、アルキル基、アリール基または置換アミノ基である。

[0099]

[ft37]

【0100】但し、Xはハロゲン原子であり、nは0~ 10の整数である。

NH

0

[0101]

[fk38]

【0102】但し、Xはハロゲン原子である。 [0103] 【化39】

[0104] [化40]

CH=C-C=C-CH=C

X

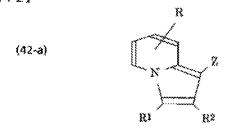
【0 1 0 5】式中、Z¹ 及びZ² は環を形成するための 非金属原子群、R1及びR2はアルキル基、R3及びR 5 は各々水素原子又は連結して5 員環を形成するのに必 要な原子、R4 は水素原子または1価の基、X-はハロ ゲンイオン、パークロレート、微換または未燃換のペン ゼンスルホネート、パラトルエンスルホネート、メチル スルフェート、エチルスルフェート、ベンゼンカルボキ シレート、メチルカルボキシレートまたはトリフルオロ メチルカルボキシレートである。

(40-b)

[0106] [1241]

【0107】式中、Zはベンゼン環、ナフタレン環又は 複素芳香族環を形成するための非金属原子群、Tは5又 は6員環を形成するのに必要な原子、QはNとCとを連 結して5、6もしくは7員環を形成するための原子団、 しは5もしくは7個のメチン基が共役二重結合によって 運結されて生じる3価の連結基、X-はハロゲンイオ

[0108] [作42]



【0109】式中、Rは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基又はビリジン環に縮合するベンゼン環、R1及びR2は水素原子、アルキル基又はアリール基、Zは末端に窒素原子又は酸素原子をもつ、ビロコリン核の窒素原子との間に共役を完成するのに必要な原子団である。

[0110] [化43]

 $\begin{array}{c|c}
Z_1 & & & \\
& & & \\
Z_2 & & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& & & \\
& &$

RI

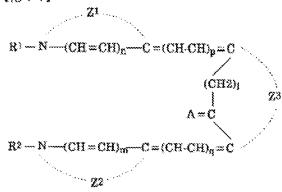
Х.

R3

【0111】式中、Z¹及びZ²は互いに連結して環を 形成するか、または互いに同一でも異なっていてもよい アルキル基、アリール基又はアルケニル基、Qは窒素原 子又は微換、非微換のメチン基、R¹、R²及びR³は これらの少なくとも一つの基がしと連結して環を形成す るか、または互いに同一でも異なっていてもよいアルキ ル基、アリール基又はアルケニル基、上は置換、非置換 のメチン基、又はこれらの3、5もしくは7個が共役二 重結合を形成するように連結されてなる三価の基、Gは 5又は6員環を形成するために必要な原子団、X⁻はハ ロゲンイオン、パークロレート、微換または未置換のベ ンゼンスルホネート、バラトルエンスルホネート、メチ ルスルフェート、エチルスルフェート、ベンゼンカルボ キシレート、メチルカルボキシレートまたはトリフルオ ロメチルカルボキシレートである。

[0112]

[(644]



【0113】式中、 Z^1 及び Z^2 は含窒素複素環を形成するのに必要な原子群、 Z^3 は5 又は6 員環を形成するのに必要な2 価の炭化水素基、 R^1 及び R^2 は水素原子又はアルキル基、A は酸素原子、硫黄原子、イミノ基、I、m及びIはI0 又はI0、I2 はI2 である。

[0114]

【化45】

【0115】式中、Lはメチン基又はこれらが共役二重結合で連結されてなるトリメチン鎖もしくはベンタメチン鎖、Eは酸素原子、硫黄原子、NR4、R1及びR4は互いに連結して環を形成するか、または互いに同一でも異なっていてもよいアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、複素環基、アミノ基、ヒドラジノ基、R2は水素原子、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基又は接素環基、R3は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、水酸基、カルボキシル基及びその塩、アルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、複素環基又は酸素原子、硫黄原子、窒素原子、カルボニル基により連結された微換基である。

[0116]

[(646]

(15)

$$(R^{1})_{n} \xrightarrow{NC} X \xrightarrow{R^{3}} R^{3}$$

$$(R^{2})_{n} \xrightarrow{NC} X \xrightarrow{R^{3}} R^{3}$$

【0117】式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は水素原子、アルキル基、、ハロゲン原子又は酸素原子、硫黄原子、窒素原子、カルボニル基、スルホニル基により連結された 置換基、n は $0\sim3$ 、 R^4 及び R^5 は互いに結合して環を形成するか、または互いに同一でも異なっていてもよい水素原子、アルキル基又はアリール基、 R^6 及び R^7 はアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アシルア

ミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基又はウレイド 基、Xはシアノ基、アシル基、アルコキシカルボニル 基、カルバモイル基又はスルホニル基、Arはアリール 基又はヘテロアリール基である。

[0118] [化47]

(47-a)

$$R^3$$
 R^3
 R^5
 R^6
 R^7
 R^7
 R^7
 R^7
 R^8
 R^8

【0119】式中、R¹及びR²はアルキル基、アリール基、シクロアルキル基又はヘタリール基、R³、R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷はこれらの任意の2つが互いに結合して5~7員の脂肪環又は複素環を形成するか、または互いに同一でも異なっていてもよい水素原子、アルキル基、アリール基、ヘタリール基、ハロゲン原子、

シアノ基又は酸素原子、硫黄原子、窒素原子、カルボニル基により連結された機換基、Yは酸素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子、窒素原子又はリン原子、A及びZは、各々独立に脂肪環又は複素環を形成するのに必要な原子、但し、Yが窒素原子又はリン原子の場合は、Zは環状構造を形成するのに必要な原

子、nは0~2、X⁻ はハロゲンイオン、パークロレート、微換または未微換のペンゼンスルホネート、パラトルエンスルホネート、メチルスルフェート、エチルスルフェート、ベンゼンカルボキシレート、メチルカルボキ

シレートまたはトリフルオロメチルカルボキシレートで ある。

[0120]

[1248]

$$(48-b) \qquad Z \qquad \begin{array}{c} Y & R^1 & R^3 & R^3 \\ \\ X & C = C & (C = C)_R \end{array} \qquad \begin{array}{c} R^4 \\ \\ C = C & (C = C)_R \end{array}$$

【0 1 2 1】式中、Rはアルキル基、シクロアルキル 基、アリール基又はヘタリール基、R1、R2、R3、 R4 及びR5 はこれらの任意の2つが互いに結合して5 ~7員の脂肪環又は複素環を形成するか、または互いに 問一でも異なっていてもよい水素原子、アルキル基、ア リール幕、ヘタリール幕、ハロゲン原子、シアノ幕又は 酸素原子、硫黄原子、窒素原子、カルボニル基、スルホ ニル基により連結された懺換基である。 Aは一CO R6 . - CO2 R6 . - CONHR6 . - CON $(R6)_{7}$, $-S0_{7}$ R6, $-S0_{7}$ NHR6, $-S0_{7}$ 2 N(R6) 2、-SR6 又は-CNであり、Bは-N HR6、-N (R6) 2、-OR6、-SR6 又はR6 であるか、あるいは、AとBとが互いに結合もしくはR 3 もしくはR4 と結合して5~7員の脂肪環又は複素環 を形成してもよい。R6 はアルキル基、シクロアルキル 基、アリール基又はヘタリール基、Yは5又は6員環を 形成するのに必要な原子、 Zは5~7員の脂肪環又は複 素環を形成するのに必要な原子団、nは0~5である。

[0122]

[ft49]

【0123】式中、R 1 、R 2 、R 3 及びR 4 はこれらの任意の2つが互いに結合して5~7員の脂肪環又は複素環を形成するか、または互いに同一でも異なっていてもよい水素原子、アルキル基、アリール基、ヘタリール基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、シアノ基又は酸素原子、硫黄原子、窒素原子、カルボニル基、スルホニル基により連結された懺換基、あるいは、R 5 、R 6 、R 7 、もしくはR 8 と結合して5~7員の脂肪環又は複素環を形成してもよい、R 5 、R 6 、R 7 、及びR 8 はこれらの任意の2つが互いに結合して5~7員の脂肪環又は複素環を形成するか、または互いに同一でも異なっていてもよい水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはヘタリール基、n及びmは1~4である。

[0124]

[(850]

$$\begin{array}{c|c}
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\$$

【0125】式中、Rは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘタリール基、ハロゲン原子、シアノ基又は酸素原子、硫黄原子、窒素原子、カルボニル基、スルホニル基により連結された微換基、Zは5~7員の窒素含有複素環、芳香環又は融合環を形成する原子団、nは0~2である。

【0126】本発明で使用する赤外光吸収物質は、複写材料の地肌の白色度を高めると共に、赤外光の吸収効率を高める観点から、該色素の水溶液の吸収極大波長より50nm以上長波長であって且つ700~1300nmの範囲に吸収極大波長を有する状態で記録層に含有されることが好ましい。

【0127】上記の状態にする方法としては、非感光性 ハロゲン化銀微粒子に赤外光吸収物質を吸着させる方 法、高沸点オイルに該光吸収物質を溶解し乳化分散する 方法、該物質を微粒子状として固体分散させる方法、該 物質を会合体(凝集体ともいう)として存在させる方法 等がある。これらの方法の中でも、カラー記録材料の製 造適性の観点から、赤外光吸収物質を水に溶解させて水 溶液とした後、該水分を除き、記録層中に凝集体として 存在せしめる方法が好ましい。

【0128】本発明で使用する赤外光吸収物質は、各記録層毎に0.01~5g/m²、好ましくは0.05~2g/m²になるように含有される。これらの赤外光吸収物質は、それぞれの吸収極大波長における光学濃度として、少なくとも0.5、好ましくは1.0以上となるように記録層中に存在することが、赤外光を有効に吸収するために必要である。

【0129】本発明のカラー記録材料は、発色成分及び 赤外光吸収物質やその他の添加物を含有した塗布液を調 製し、紙や合成樹脂フィルム等の支持体の上に公知の塗 布方法、例えば、原崎勇次著「コーティング工学」25 3頁(1987年朝倉書店発行)に記載の方法から選択 し、逐次多層もしくは同時多層塗布により記録層を設け る。

【0130】本発明のカラー記録材料においては、記録 層液を安全かつ均一に塗布するとともに、塗膜の強度を 保持するために、メチルセルロース、カルボキシメチル セルロース、ヒドロキシエチルセルロース、澱粉類、ゼ ラチン、ボリビニルアルコール、カルボキシ変性ボリビ ニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリスチレン及びその共産合体、ポリエステル及びその共産合体、ポリエチレン及びその共産合体、エボキシ樹脂、アクリレート及びメタアクリレート系樹脂及びその共棄合体、ボリウレタン樹脂並びにポリアミド樹脂等を塗布時にバインダーとして追添加して使用することもできる。

【0131】また、本発明のカラー記録材料においては、物理的な力(折れ、ひっかき、こすれなど)や水分の付着などによる塗膜の破壊を防ぐために、これらのバイダーと化学的に結合して塗膜の強度を発現させる物質、例えば、ボリビニルアルコールに対するホウ酸やゼラチンに対するジアルデヒド類、ジビニルスルホン類などを併用することも好ましい。

【0132】さらに、支持体の上に特開昭61-549 80号公報等に記載した中間層を設けた後、記録層を塗 布することもできる。

【0133】本発明に使用される支持体としては、透明なもの、不透明なものいずれも使用することができる。それらのものとして、紙、合成紙、紙に高分子フィルムをラミネートしたもの、アルミ蒸着ベース、高分子フィルムに白色顔料をコートしたもの、高分子フィルムにさらに異種の高分子フィルムをラミネートしたもの、等を挙げることができる。支持体に用いられる紙としては通常の感圧紙や感熱紙、乾式や湿式のジアゾ複写紙などに用いられる紙支持体はいずれも使用することができる他アルキルケテンダイマー等の中性サイズ剤によりサイジングされた、熱抽出pHが6~9の中性紙(例えば、特開昭55~14281号)を用いることもできる。

【0134】また、支持体に用いられる紙以外のものとしては、ボリエチレンテレフタレートやボリブチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、三酢酸セルロースフィルム等のセルロース誘導体フィルム、ボリスチレンフィルム、ボリプロピレンフィルム、ボリエチレンフィルム、ボリオレフィンフィルム、ボリオレフィルム、ボリカーボネートフィルム等が挙げられ、これらを単独或いは貼り合わせて用いることができる。支持体の厚みとしては、10~200µのものが用いられるが、必要に応じて耐熱処理、帯電防止処理を施したものが好ましい。

【0135】本発明においては、支持体から記録層が剥離することを防止するため、記録層を支持体上に塗布する前に、支持体に下塗り層を設けることが好ましい。下塗層の素材としては、ゼラチンや合成高分子ラテックス、ニトロセルロース等が用いられる。下塗層の塗布量は0、1 $g/m^2 \sim 2$ 、0 g/m^2 の範囲にあることが好ましく、特に0、2 $g/m^2 \sim 1$.0 g/m^2 の範囲が好ましい。

【0136】本発明のカラー記録材料の赤外感光記録層において、赤外光を吸収して熱に変換させることのできる前記赤外光吸収物質がマイクロカブセルの内部、外部および壁内部のいずれか1箇所以上に含有している場合は、前記赤外光吸収物質が照射された赤外光を吸収してそのエネルギーを熱エネルギーに変換する。これにより前記マイクロカブセルが加熱されて物質透過性となり、マイクロカブセル内外の反応物質がマイクロカブセル壁を透過接触して発色する。

【0137】本発明で用いられるレーザービームは、赤外領域にその波長を持つものが使用される。その具体例としては、ヘリウムーネオンレーザー、アルゴンレーザー、炭酸ガスレーザー、YAGレーザー、、YLFレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが挙げられる。

[0138]

【発明の効果】支持体上に、赤外光を吸収して発色する 赤外感光記録層を少なくとも2層設けた記録材料におい て、該記録層が各々波長の異なる赤外光を吸収して、異 なる色相に発色することができることを特徴とする赤外 感光性カラー記録材料を用いると、発振波長の異なるレ ーザーを使用し、記録材料の受けるエネルギーを調整し ながらレーザーを照射することにより、白地部の着色が ほとんどなく、しかも混色のない多色カラー画像が得ら れた。

[0139]

【0144】(塗布液の調製)電子供与性染料前駆体を含有するカプセル液50部と電子受容性化合物分散液100部を混合し、さらに赤外光吸収色素溶液30部を加えてシアン感熱記録層塗布液を得た。

【0145】(2)マゼンタ記録層液の調製

(ジアゾ化合物を含有するカプセル液の調製) 4-N-(2-(2, 4-ジーtert-アミルフェノキシ) ブ チリル) ピベラジノベンゼンジアゾニウムヘキサフルオ 【実施例】本発明の効果を一層明確なものとするために、以下に、イエロー、マゼンタ及びシアンの3色からなるフルカラー記録材料の作製例を実施例として、示すが、本発明はこれらによって限定されるものではない。なお、実施例において「%」は、特に記載のない限り「重量%」を意味するものとする。

【0140】 (実施例1)

(1)シアン記録層液の調製

(電子供与性染料前躯体を含有するカプセル液の調製) クリスタルパイオレトラクトン(電子供与性染料前駆体)3部を酢酸エチル20部に溶解させた後、これにアルキルナフタレン(高沸点溶媒)20部を添加し、加熱して均一に混合した。得られた溶液に、キシリレンジイソシアナート/トリメチロールプロパンの1/3付加物(タケネートD-110N:武田薬品工業株式会社製の商品名)15部を添加して均一に撹拌した後、フタル化ゼラチン6%水溶液54部中に、ドデシルスルホン酸ナトリウム2%水溶液2部を添加した溶液に加え、ホモジナイザーを用いて乳化分散した。得られた乳化分散液に水68部を加え、混合して均一にした後、該混合液を撹拌しながら40℃に加熱し、マイクロカブセルの平均粒子径が1、6μmとなるようにカブセル化反応を3時間行わせてカブセル液を得た。

【0141】(電子受容性化合物分散液の調製)ビスフェノールA(顕色剤)30部をゼラチン4%水溶液150部に投入し、平均粒子径が1.2μmとなるようにボールミルを使用して24時間分散し、分散液を得た。

【0142】(赤外光吸収色素溶液の調製)下記化51 で表される赤外光吸収色素(メタノール溶液中でλma x720nm)1、5gを蒸留水に溶解し100gとした。この水溶液10gをゼラチン4%水溶液50gと混合、1時間撹拌した。

[0143]

[作51]

ロフォスフェート(ジアゾ化合物:365nmの波長の 光で分解)2、0部を、酢酸エチル20部に溶解した後 更にアルキルナフタレン20部を添加し、加熱して均一 に混合した。得られた溶液にキシリレジンイソシアナー ト/トリメチロールプロパンの1/3の付加物(カブセ ル壁創)15部を添加し、均一に混合してジアゾ化合物 の溶液を得た。

【0146】得られたジアゾ化合物の溶液を、フタル化

ゼラチン6%水溶液54部とドデシルスルホン酸ナトリウムの2重量%水溶液2部を混合した溶液に添加し、ホモジナイザーを使用して乳化分散した。得られた乳化分散液に水68部を加えて均一に混合し、撹拌しながら40℃に加熱し、カプセルの平均粒子径が1.1μmとなるように3時間カプセル化反応を行わせてカプセル溶液を得た。

【0147】(カプラー分散液の調製)1-(2′-オ クチルフェニル)-3-メチル-5-ピラゾロン(カプラー)30部を、ゼラチン4%水溶液150部中に投入 した後、ボールミルを用いて24時間分散し、カブラー の平均粒子径が1.2μmの分散液を得た。

【0148】(赤外光吸収色素溶液の調製)下記化52で表される赤外光吸収色素1.0gを蒸留水に溶解し100gとした。濃度10-SMに希釈して島津スペクトロフォトメータで測定したところ最大吸収波長は650nmであった。この1%水溶液10gをゼラチン4%水溶液50gと混合、1時間撹拌した。

[0149] [他52]

【0150】(塗布液の調製)ジアゾ化合物を含有する カプセル液とカブラー分散液をジアゾニウム化合物/カ プラーが重量比で2/3となるように混合し、さらに赤 外光吸収色素溶液50部を加えて、塗布液を得た。

【0151】(3)イエロー記録層液の調製

(ジアゾ化合物を含有するカプセル液の調製) 2,5-ジブトキシー4ートリルチオペンゼンジアゾニウムヘキサフルオロフォスフェート(ジアゾ合物:420nmの液長の光で分解) 3.0部を酢酸エチル20部に溶解した後、これに高沸点溶媒としてアルキルナフタレン20部を添加し、加熱して均一に混合した。得られた溶液に、カプセル壁剤としてキシリレンジイソシアナート/トリメチロールプロパンの1/3付加物を15部添加し、均一に混合してジアゾ化合物の溶液を得た。

【0152】得られたジアゾ化合物の溶液を、フタル化ゼラチンの6重量%水溶液54部とドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液2部を混合した溶液に添加し、ホモジナイザーを用いて乳化分散した。得られた乳化分散液に水68部を加えて均一に混合した溶液を、更に撹拌しながら40℃に加熱し、カブセルの平均粒子径が1.0μmとなるように3時間カブセル化反応を行わせてカブセル溶液を得た。

【0153】(カプラー分散液の調製)2ークロロー5ー(3ー(2,4ージーtertーベンチル)フェノキシプロビルアミノ)アセトアセトアニリド2部及び1,2,3ートリフェニルグアニジン10部を、ゼラチン4重量%水溶液200部中に投入し、ボールミルを用い24時間分散し、カプラーの平均粒子径が1,2μmの分散液を得た。

【0154】(赤外光吸収色素溶液の調製)下配化53で表される赤外光吸収色素(メタノール溶液中でλmax700nm)1.8gを蒸留水に溶解し100gとした。この1%水溶液10gをゼラチン4%水溶液50gと混合、1時間撹拌した。

[0155]

【0156】(塗布液の調製)ジアゾ化合物を含有するカプセル液とカプラー分散液とを、ジアゾニウム化合物/カプラーの比が重量比で2/3となるように混合し、さらに赤外光吸収色素溶液50部を加えて、塗布液を得た。

【0157】(4)中間懸液の調製

ゼラチン15重量%水溶液10部に、ポリアクリル酸 (商品名ジュリマーAC-10L:日本純薬株式会社 製)の15%水溶液3部を加えて均一に混合し、中間層 液を得た。

【0158】(5)保護層液の調製

イタコン酸変性ポリビニルアルコール(KL-318: クラレ株式会社製の商品名)の6%水溶液100gと、エポキシ変性ポリアミド(FL-71:東邦化学株式会社製の商品名)の30%分散液10gとを混合した液に、ステアリン酸亜鉛40%分散液(ハイドリンZ:中京油脂株式会社製の商品名)15gを添加して保護層液を得た。

【0159】(6)紫外線吸収剤層液の調製

2ー(3,5ージー tーブチルー2ーヒドロキシフェニル)ー5ークロロベンゾトリアゾール10部、2ー(5ーtーブチルー2ーヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール26部及び2ー(3ーtーブチルー5ーsecーブチルー2ーヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール47部(何れも紫外線吸収剤)を、各々トリノニルフォスフェート(高沸点溶媒)42部と酢酸エチル47部とを混合した溶液に添加して加熱溶解した。得られた溶液を、トリイソプロビルナフタレンスルホン酸ソーダ10

部を添加したゼラチン8%水溶液1,000部に投入し、コロイドミルを用いて平均粒子径が0.4 μmとなるように乳化分散した。得られた乳化分散液に、更にゼラチン8%溶液200部を添加して紫外線吸収剤層液を得た。

【0160】(7) 記録材料の作製

上質紙に酸化チタンを含有したポリエチレンで両面ラミネートした支持体の片面上に、支持体側から順にシアン記録層液、紫外線吸収剤層液、マゼンタ記録層液、中間層液、イエロー記録層液及び保護層液となるように多層重層塗布し、乾燥して多色感熱記録材料を得た。塗布量は、乾燥後の固形分換算で、シアン感熱記録層が6.1 g/m²、紫外線吸収剤層が2.0g/m²、マゼンタ感熱記録層が7.8g/m²、中間層が1.0g/m²、イエロー感熱記録層が7.2g/m²及び保護層が2.0g/m²となるように各塗布液を塗布した。塗布後乾燥し、分光反射スペクトルを測定すると、シアン記録層は840nm、マゼンタ記録層は810nm、イエロー記録層は790nmに吸収極大波長を有する赤外吸収物質が含有されていることがわかった。

【0161】(8)赤外レーザー記録

得られた記録材料を用い、保護層の側から波長785nmの半導体レーザー(SONY社製SLD304-1)を画像様に照射してイエロー記録画像を得た。レーザーの出力は、1ミリ秒間で40mJ/mm²のエネルギーとなるように調節した。得られた画像の発色部分の反射 濃度をマクベス濃度針を用いて測定したところ1.45であった。

【0162】次に、発光中心波長が420nmで出力40Wの紫外線ランプ下に10秒間曝し、イエロー記録層を光定着した後次いで、波長807nmの半導体レーザー(SONY社製SLD304-24)を画像様に照射してマゼンタ記録画像を得た。レーザーの出力は、1ミリ秒間で60mJ/mm²のエネルギーとなるように調節した。得られた画像の発色部分の反射濃度をマクベス 濃度針を用いて測定したところ1.60であった。

【0163】更に次に、発光中心波長が365nmで出力40Wの紫外線ランプ下に15秒間曝し、マゼンタ感熱記録層を光定着した後、最後に波長830nmの半導体レーザー(SONY社製SLD304-3)を画像様に照射してシアン記録画像を得た。レーザーの出力は、1ミリ秒間で80mJ/mm²のエネルギーとなるよう

に調節した。得られた画像の発色部分の反射濃度をマクベス濃度計を用いて測定したところ1、75であった。このようにして、イエロー、マゼンタ及びシアンの各発色画像の他に、イエローとマゼンタの記録が重複した画像部分は赤色に、マゼンタとシアンの記録が重複した画像部分は青色に、イエローとシアンの記録が重複した部分は緑色に、そしてイエロー、マゼンタ及びシアンの記録が重複した画像部分は異色に発色した。

[0164] (実施例2)

(1)シアン記録層液の調製

(電子供与性染料前駆体を含有するカプセル液の調製) 3- (1-エチルー2-メチルインドールーイル) -3 ー(4-ジエチルアミノー2-メチルフェニル)-4-アザフタリド(電子供与性染料前駆体) 10部を酢酸エ チル24部に溶解させた後、これにαーイソプロビルフ エニルーβ-フェニルエタン(高沸点溶媒) 14部を添 加し、加熱して均一に混合した。得られた溶液に、キシ リレンジイソシアナート/トリメチロールプロバンの1 /3付加物(タケネートロー110N:武田薬品工業株 式会社製の商品名)20部を添加して均一に撹拌した 後、フタル化ゼラチン8%水溶液70部中に、ドデシル スルホン酸ナトリウム10%水溶液5部を添加した溶液 に加え、ホモジナイザーを用いて乳化分散した。得られ た乳化分散液に水20部を加え、混合して均一にした 後、該混合液を撹拌しながら40℃に加熱し、マイクロ カプセルの平均粒子径が1、3 μmとなるようにカプセ ル化反応を3時間行わせてカブセル液を得た。

【0165】(電子受容性化合物分散液の調製)p-ジー(a-ジメチルーaー(pーヒドロキシフェニル))ベンゼン(顕色剤)10部を2%W5031部を加えたゼラチン4%水溶液150部に投入し、平均粒子径が0.6 μ mとなるようにボールミルを使用して24時間分散し、分散液を得た。

【0166】(赤外光吸収色素溶液の調製)下紀化54で表される赤外光吸収色素2,0gを蒸留水に溶解し100gとした。濃度10⁻⁵Mに希釈して島津スペクトロフォトメータで測定したところ最大吸収波長は807nmであった。この1%水溶液10gをゼラチン4%水溶液50gと混合、1時間撹拌した。

[0167]

[ft54]

$$C_{1} = C_{1} - C_{1} - C_{2} - C_{1} - C_{2} - C_{1} - C_{2} - C_{2} - C_{1} - C_{2} - C_{2} - C_{1} - C_{2} - C_{2$$

【0168】 (塗布液の調製) 電子供与性染料前駆体を 含有するカプセル液50部と電子受容性化合物分散液2

00部、ゼラチン15%水溶液15部を混合し、さらに 赤外光吸収色素溶液40部を加えてシアン感熱記録療塗 布液を得た。

【0169】(2)マゼンタ感熱記録層液の調製

(ジアゾ化合物を含有するカブセル液の調製) 2-ヘキシルー4-Nー(1-メチルー2ー(p-メトキシフェノキシ) エチルーNーヘキシルアミノベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロフォスフェート(ジアゾ化合物:365nmの波長の光で分解) 10部を、酢酸エチル70部に溶解した後更にトリクレジルホスフェート10部を添加し、加熱して均一に混合した。得られた溶液にキシリレジンイソシアナート/トリメチロールプロパンの1/3の付加物(カプセル壁剤)20部を添加し、均一に混合してジアゾ化合物の溶液を得た。

【0170】得られたジアゾ化合物の溶液を、フタル化ゼラチン8%水溶液20部とドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの10%水溶液2部を混合した溶液に添加し、ホモジナイザーを使用して乳化分散した。得られた乳化分散液に水10部を加えて均一に混合し、撹拌しながら40℃に加熱し、カブセルの平均粒子径が0.5μ

mとなるように3時間カブセル化反応を行わせてカブセル溶液を得た。

【0171】(カプラー乳化分散液の調製)1-(2,5-ジオクチルフェニル)-3-フェニル-2,4,6-(1H,3H,5H)-ビリミジントリオン(カプラー)10部を1,2,3-トリフェニルグアニジン10部と共に酢酸エチル35部に溶解した後、更にトリクレジルホスフェート3部を加え、均一に混合してカプラーの溶液を得た。得られたカプラー溶液をゼラチン8%水溶液30部中に添加し、ホモジナイザーで乳化分散し、平均粒径が0、4μmの乳化分散液を得た。

【0172】(赤外光吸収色素溶液の調製)下記化55で表される赤外光吸収色素(メタノール溶液中で入max720nm)1、5gを蒸留水に溶解し100gとした。この水溶液10gをゼラチン4%水溶液50gと混合、1時間撹拌した。

[0173]

[1855]

【0174】(塗布液の調製)ジアゾ化合物を含有する カプセル液とカプラー乳化分散液をジアゾニウム化合物 /カプラーが重量比で2/3となるように混合し、さら に赤外光吸収色素溶液50部を加えて、塗布液を得た。

【0175】(3)イエロー感熱記録層液の調製

(ジアゾ化合物を含有するカプセル液の翻製) 2,5-ジブトキシー4-p-クロロフェニルチオベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロフォスフェート(ジアゾ合物:420nmの波長の光で分解)4部、2,5-ジブトキシー4-トリルチオベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロフォスフェート(ジアゾ合物:420nmの波長の光で分解)1部を酢酸エチル4部に溶解した後、これに高沸点溶媒としてイソプロビルフェニルベンゼン10部を添加し、加熱して均一に混合した。得られた溶液に、カプセル壁削としてキシリレンジイソシアナート/トリメチロールプロバンの1/3付加物を5部添加し、均一に混合してジアソ化合物の溶液を得た。

【0176】得られたジアゾ化合物の溶液を、フタル化ゼラチンの8%水溶液15部と2%ドデシルスルホン酸ナトリウム水溶液2部を混合した溶液に添加し、ホモジナイザーを用いて乳化分散した。得られた乳化分散液に水3部を加えて均一に混合した溶液を、更に攪拌しながら40℃に加熱し、カプセルの平均粒子径が0.8μmとなるように3時間カブセル化反応を行わせてカブセル

溶液を得た。

【0177】(カプラー乳化分散液の調製)2,5-ジ ヘプチルオキシアセトアセトアニリド10部及び1, 2,3-トリフェニルグアニジン10部を、酢酸エチル 30部に溶解したものをゼラチン15%水溶液20部中 に添加し、ホモジナイザーを用いて、平均粒子径が0. 3μmになるよう乳化分散した。

【0178】(赤外光吸収色素溶液の調製)下記化56で表される赤外光吸収色素(メタノール溶液中でλmax700nm)1.8gを蒸留水に溶解し100gとした。この1%水溶液10gをゼラチン4%水溶液50gと混合、1時間撹拌した。

[0179]

【化56]

【0180】(塗布液の調製)ジアゾ化合物を含有する カプセル液とカプラー分散液とを、ジアゾニウム化合物 /カプラーの比が重量比で2/3となるように混合し、 さらに赤外光吸収色素溶液50部を加えて、塗布液を得

れる。

teo

【0181】(4)中間層液の調製 実施例1と間様にして、中間層液を得た。

【0182】 (5) 保護層液の調製

実施例1と同様にして、保護層液を得た。

【0183】(6) 紫外線吸収剤層液の調製 実施例1と同様にして、紫外線吸収剤層液を得た。

【0184】(7)記録材料の作製

実施例1 ど同様にして、ボリエステル支持体(東レ製E 68 L)の片面上に公知のゼラチン下塗り層(厚み 2 μ)を設けた後、多層重層塗布し、乾燥して多色感熱紀録材料を得た。塗布盤は、乾燥後の固形分換算で、シアン感熱記録層が 4 . 5 g/m² 、紫外線吸収剤層が 3 . 0 g/m² 、マゼンタ感熱記録層が 3 . 8 g/m² 、中間層が 2 . 0 g/m² 、イエロー感熱記録層が 5 . 6 g/m² 及び保護層が 2 . 0 g/m² となるように各塗布液を塗布した。塗布後乾燥し、分光反射スペクトルを測定すると、シアン記録層は 9 5 0 nm、マゼンタ記録層は 8 4 0 nm、イエロー記録層は 7 9 0 nmに吸収極大波長を有する赤外吸収物質が含有されていることがわかった。

【0185】(8) 赤外レーザー記録 得られた記録材料を用い、保護層の側からを波長785 nmの半導体レーザー(SONY社製SLD304-

1) 画像様に照射してイエロー記録画像を得た。レーザーの出力は、1ミリ秒間で45mJ/mm²のエネルギ

ーとなるように調節した。得られた画像の発色部分の反射濃度をマクベス濃度計を用いて測定したところ1.5 6であった。

【0186】次いで波長830nmの半導体レーザー(SONY社製SLD304-3)を画像様に照射してマゼンタ記録画像を得た。レーザーの出力は、1ミリ秒間で70mJ/mm²のエネルギーとなるように調節した。得られた画像の発色部分の反射濃度をマクベス濃度計を用いて測定したところ1、80であった。

【0187】 最後に、波長980nmの色素レーザー (Specra Physics社製)を画像様に照射してシアン記録画像を得た。レーザーの出力は、1ミリ 秒間で100mJ/mm2のエネルギーとなるように調節した。得られた画像の発色部分の反射濃度をマクベス 濃度計を用いて測定したところ1、90であった。このようにして、イエロー、マゼンタ及びシアンの各発色画像の他に、イエローとマゼンタの記録が重複した画像部分は赤色に、マゼンタとシアンの記録が重複した画像部分は赤色に、イエローとシアンの記録が重複した画像部分は青色に、イエローとシアンの記録が重複した部分は緑色に、そしてイエロー、マゼンタ及びシアンの記録が 世後した。そしてイエロー、マゼンタ及びシアンの記録が では、そしてイエロー、マゼンタ及びシアンの記録が では、そしてイエロー、マゼンタ及びシアンの記録が では、それ出力40Wの紫外線ランプ下に15秒間曝すことにより、不要なジアゾ化合物が光分解し、画像が安定化さ